

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-008104

(43)Date of publication of application : 12.01.1996

(51)Int.Cl.

H01F 1/11  
C01G 49/00  
C01G 49/06  
C01G 49/08

(21)Application number : 06-164525

(71)Applicant : TODA KOGYO CORP

(22)Date of filing : 23.06.1994

(72)Inventor : KUROKAWA HARUMI

## (54) METHOD OF MANUFACTURING ACICULAR MAGNETIC PARTICLE POWDER

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a manufacturing method of industrially obtaining a acicular magnetic particle powder in which a grain size is uniform and a dendritic particle is not mixed and also which has a large axial ratio (major axis diameter/ minor axis diameter).

CONSTITUTION: An acicular goethite particle is produced by oxidative reaction with an oxygen containing gas made to flow into a suspension containing ferrous hydroxide obtained by making an excessive quantity of the aqueous solution of alkali hydroxide react to the aqueous solution of ferrous salt, and then an acicular goethite particle or an acicular hematite particle obtained by baking an acicular goethite particle by heating is reduced by heating in a reducible gas to obtain an acicular magnetite particle or an acicular metal magnetic particle containing iron as a main component. Or in a method for manufacturing an acicular magnetic particle powder in which an acicular mghemite particle is obtained by oxidizing an acicular magnetite particle. it is obtained by adding water soluble silicate of 0.05 to 2.0wt.% expressed in terms of Si to total Fe in the aqueous solution of ferrous salt to the reaction solution under oxidative reaction.

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1]To suspension containing ferrous hydroxide produced by making a ferrous salt aqueous solution and a hydroxylation alkaline aqueous solution which exceeds the equivalent to  $\text{Fe}^{2+}$  in this ferrous salt aqueous solution react. Perform oxidation reaction which aerates oxygen containing gas, make needlelike goethite particles generate, and it ranks second, or [ carrying out heating reduction of the needlelike hematite particle produced by carrying out heating calcination of said needlelike goethite particle or these needlelike goethite particles in reducing gas, and obtaining needlelike magnetite particles ] -- or, In a manufacturing method of acicular magnetic particle powder which oxidizes said needlelike magnetite particles and obtains needlelike maghemite particles, the inside of reaction mixture in the middle of said oxidation reaction -- a total in said ferrous salt aqueous solution -- a manufacturing method of acicular magnetic particle powder adding 0.05 to 2.0% of the weight of a water-soluble silicate by Si conversion to Fe.

[Claim 2]To suspension containing ferrous hydroxide produced by making a ferrous salt aqueous solution and a hydroxylation alkaline aqueous solution which exceeds the equivalent to  $\text{Fe}^{2+}$  in this ferrous salt aqueous solution react. Perform oxidation reaction which aerates oxygen containing gas, make needlelike goethite particles generate, and it ranks second, In a manufacturing method of acicular magnetic particle powder which obtains a needlelike metal magnetic particle which carries out heating reduction of the needlelike hematite particle produced by carrying out heating calcination of said needlelike goethite particle or these needlelike goethite particles in reducing gas, and uses iron as the main ingredients, the inside of reaction mixture in the middle of said oxidation reaction -- a total in said ferrous salt aqueous solution -- a manufacturing method of acicular magnetic particle powder adding 0.05 to 2.0% of the weight of a water-soluble silicate by Si conversion to Fe.

[Claim 3]Claim 1, wherein a grade of oxidation in the middle of oxidation reaction adds a water-soluble silicate in reaction mixture which is a range which is 5 to 90%, and a manufacturing method of the acicular magnetic particle powder according to claim 2.

[Claim 4]A manufacturing method of the acicular magnetic particle powder according to claim 1 to 3 adding continuously or intermittently a water-soluble silicate added in reaction mixture in the middle of oxidation reaction.

[Claim 5]Using needlelike magnetite particles or needlelike maghemite particles which were obtained by claim 1, claim 3, and the manufacturing method according to claim 4 as precursor particles, so that Co of 0.5-15.0 atom % may be included to Fe of these precursor particles, It is made to distribute in alkali suspension containing alkali suspension or cobalt hydroxide which contains cobalt hydroxide for said precursor particle, and ferrous hydroxide, A manufacturing method of acicular magnetic particle powder which conversion was carried out by Co or is characterized by obtaining needlelike magnetite particles or needlelike maghemite particles by which conversion was carried out by Co and  $\text{Fe}^{2+}$  by heat-treating this suspension.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application]It is regular in a particle size suitable as magnetic particle powder for magnetic recording, and arborescence particles are not intermingled, but an object of this invention is to provide the acicular magnetic particle powder which moreover has a big axial ratio (below a major axis diameter / minor axis diameter -, the same -).

[0002]

[Description of the Prior Art]The necessity for highly-efficient-izing over recording media, such as magnetic tape and a magnetic disk, is arising increasingly as the small weight saving of the apparatus for magnetic-recording playback progresses in recent years. That is, high recording density, the high sensitivity characteristic, the high-output characteristic, etc. are required. The characteristic of the magnetic material particle powder demanded in order to satisfy the above demands to a magnetic recording medium is having high coercive force and the outstanding dispersibility.

[0003]Namely, for high-sensitivity-izing of a magnetic recording medium, and a high increase in power, it is required for magnetic particle powder to have the highest possible coercive force, and this fact, For example, the 310th page of United Engineering Center Issue "high decentralization art of development of a magnetic material and magnetic powder" (1982) "the improvement inclination of magnetic tape performance, high-sensitivity-izing and a high increase in power -- since .... was suited -- high-coercive-force-izing of needlelike gamma-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particle powder -- let .... be importance. " -- it is as a statement.

[0004]the conditions for the high density recording in "coating mold tape of the 312nd page of the above "high decentralization art of development of a magnetic material and magnetic powder" for the high recording density of a magnetic recording medium, although it is being able to hold the high-output characteristic by a low noise to a short wavelength signal, For that purpose [ both ], it is required for the coercive force Hc and the residual magnetization Br to be large and for the thickness of a coating film to be thinner. " The passage of the becoming statement, It is required for a magnetic recording medium to have high coercive force and the big residual magnetization Br, for that purpose, magnetic particle powder has high coercive force, and it is required that the dispersibility in the inside of a vehicle, the stacking tendency in the inside of a coat, and restoration nature should be excellent.

[0005]Although these various characteristics of a magnetic recording medium have the magnetic particle powder used for a magnetic recording medium, and a close relation, The metal magnetic particle powder which uses as the main ingredients the iron which has high coercive force and big saturation magnetization as compared with iron oxide magnetic particle powder in recent years attracts attention, It is used for magnetic recording media, such as a digital audio tape (DAT), 8-mm videotape, Hi-8 tape, and a video floppy disk, and is put in practical use. However, a characteristic

improvement is further desired strongly also about the metal magnetic particle powder which uses these iron as the main ingredients.

[0006]It will be as follows if the relation between the various characteristics of a magnetic recording medium and the characteristic of the magnetic particle powder used is explained in full detail now. In order to obtain high picture image quality as a magnetic recording medium for videos, as for a passage clear also from record of the 82-105th pages of the Nikkei electronics (1976) May 3 item, improvement in \*\* video S/N ratio, \*\* chroma S/N ratio, and \*\* video frequency characteristic is required.

[0007]In order to aim at improvement in a video S/N ratio and a chroma S/N ratio, The dispersibility in the inside of the vehicle of magnetic particle powder, the stacking tendency in the inside of a coat, and restoration nature are raised, And it is important to improve the surface smoothness of a magnetic recording medium, it is regular in a particle size as such magnetic particle powder, and arborescence particles are not intermingled, but, moreover, to be a big axial ratio is demanded.

[0008]Next, in order to aim at improvement in the video frequency characteristic, the coercive force  $H_c$  of a magnetic recording medium is high, and it is required for the residual magnetic flux density  $B_r$  to be large. In order to heighten the coercive force  $H_c$  of a magnetic recording medium, it is required that the coercive force  $H_c$  of magnetic particle powder should be high as much as possible. Coercive force tends to increase, so that the axial ratio of particles becomes large, since the coercive force of magnetic particle powder generally originates in the shape anisotropy and it produces.

[0009]It is a figure showing the relation of S.F.D. and the record reproduction output which were measured about the magnetic disk which described above the "figure 1 of JP,63-26821,A for the high increase in power of a magnetic recording medium. .... It is that the relation between S.F.D. and a record reproduction output becomes a straight line so that clearly from Drawing 1, and this uses the small ferromagnetic powder of S.F.D., and it turns out that a record reproduction output is improved. Namely, in order to make a record reproduction output high-powered. S. In order the smaller one of F.D. is desirable and to usually obtain the above output, 0.6 or less S.F.D. is required." As the becoming statement, S.F.D. of a magnetic recording medium (Switching Field Distribution), That is, it is required for coercive force distribution to be small, it originates in it being regular as much as possible in the particle size of magnetic particle powder, and arborescence particles not being intermingled for that purpose, and it is required that the distribution width of coercive force should be small.

[0010]Now the metal magnetic particle powder which uses as the main ingredients magnetic-oxide-of-iron particle powder and iron, such as needlelike magnetite particle powder currently used as magnetic particle powder for magnetic recording, and needlelike maghemite particle powder, Comparatively high coercive force has been acquired using the anisotropy originating in the shape, i.e., by enlarging an axial ratio.

[0011]The magnetic particle powder of these known the needlelike hematite particle produced by heat-treating the goethite particles or these goethite particles which are starting materials, Heating reduction is carried out in reducing gas, such as hydrogen, and magnetite particles are obtained by oxidizing in the air and making said magnetite particles into maghemite particles again.

[0012]The needlelike magnetic-oxide-of-iron particle powder by which conversion was carried out by known Co, or conversion was carried out by Co and Fe, Using needlelike magnetite particles or needlelike maghemite particles as precursor particles, so that Co of 0.5-15.0 atom % may be included to Fe of these precursor particles, It is made to distribute in the alkali suspension containing the alkali suspension, or cobalt hydroxide and ferrous hydroxide which contains cobalt hydroxide for the above-mentioned precursor particles, and is obtained by heat-treating these dispersion liquid.

[0013]The metal magnetic particle powder which uses iron as the main ingredients is obtained by carrying out heating reduction among reducing gas, after heat-treating the goethite particles which

are starting materials, the hematite particle produced by carrying out heating drying of this, or the particles which contain dissimilar metals other than iron to these particles as occasion demands generally.

[0014]The magnetic particle powder which it is regular in a particle size, and arborescence particles are not intermingled, but moreover has a big axial ratio, and moreover has high coercive force and the outstanding coercive force distribution is just going to be demanded most now as mentioned above.

In order to obtain the magnetic particle powder provided with such the characteristic, it is regular in the particle size of the goethite particle powder which is a starting material, and arborescence particles are not intermingled, but it is required that it should moreover have a big axial ratio.

[0015]As a method of manufacturing the goethite particle powder which is a starting material, conventionally, \*\* By oxidizing by aerating the suspension containing the ferrous hydroxide colloid produced by adding the hydroxylation alkaline aqueous solution more than the equivalent to a ferrous salt aqueous solution or more by pH 11, and aerating oxygen containing gas at the temperature of 80 \*\* or less. How (JP,39-5610,B) to make needlelike goethite particles generate, \*\* The method (JP,50-80999,A) of making the goethite particles which presented fusiform generate, etc. are known by oxidizing by aerating oxygen containing gas to the suspension containing  $\text{FeCO}_3$  produced by making a ferrous salt aqueous solution and alkali carbonate solution react.

[0016]\*\* -- the above -- the method (JP,55-8461,B.) of adding a water-soluble silicate during a reaction, in order to improve the particle size of the needlelike goethite particles to generate in the method of \*\* In order to improve the particle size and axial ratio of JP,55-32652,B and the needlelike goethite particles of which \*\* generation is done, the method (JP,55-6575,B, JP,55-6576,B) of adding a water-soluble silicate and water-soluble zinc salt during a reaction, etc. are known.

[0017]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]Although the magnetic particle powder in which it has a big axial ratio, and it is regular in a particle size, and arborescence particles moreover are not intermingled is just going to be demanded most now, the above which manufactures the goethite particle powder which is a starting material -- when based on the method of \*\*, although ten or more needlelike goethite particles generate especially, if arborescence particles are intermingled and it says from a particle size, it will be hard to call it particles with a regular particle size with a big axial ratio.

[0018]When based on the method of being the above-mentioned \*\*, it is regular in a particle size, and the particles which presented the fusiform in which arborescence particles are not intermingled generate, but. On the other hand, an axial ratio is at most about seven, and has the fault of being hard to generate the big particles of an axial ratio, and this phenomenon is in the tendency to become so remarkable that the major axis diameter of generation particles become small, especially.

[0019]When based on the method of being the above-mentioned \*\*, the needlelike goethite particles to which it is regular in a particle size and arborescence particles are not intermingled generate, but. Although an axial ratio is at most about nine, it is regular in a particle size and arborescence particles stop intermingling with the increase in the addition of a water-soluble silicate, on the other hand, an axial ratio is in the tendency to become small rapidly.

[0020]When based on the method of being the above-mentioned \*\*, the needlelike goethite particles which have a big axial ratio generate, but. a particle size becomes irregular by addition of water-soluble zinc which has the effect of raising an axial ratio, arborescence particles are intermingled easily, and moreover, since productive efficiency falls due to the fall of the generated amount per - unit capacity per unit time, there is a problem of not being industrial and economical.

[0021]Then, it is [ this invention ] regular in a particle size, and arborescence particles are not

intermingled, or [ and / obtaining the needlelike metal magnetic particle which carries out heating reduction of the needlelike hematite particle which obtained the needlelike goethite particle powder which has a big axial ratio, and was produced by carrying out heating calcination of these needlelike goethite particles or this needlelike goethite particle in reducing gas, and uses needlelike magnetite particles or iron as the main ingredients ] -- or, Let it be a technical technical problem to oxidize said needlelike magnetite particles and to obtain needlelike maghemite particles.

[0022]

[Means for Solving the Problem] This invention as follows can attain said technical technical problem.

[0023] To namely, suspension containing ferrous hydroxide produced by this invention making a ferrous salt aqueous solution and a hydroxylation alkaline aqueous solution which exceeds the equivalent to  $\text{Fe}^{2+}$  in this ferrous salt aqueous solution react. Perform oxidation reaction which aerates oxygen containing gas, make needlelike goethite particles generate, and it ranks second, or [ carrying out heating reduction of the needlelike hematite particle produced by carrying out heating calcination of said needlelike goethite particle or these needlelike goethite particles in reducing gas, and obtaining needlelike magnetite particles ] -- or, In a manufacturing method of acicular magnetic particle powder which oxidizes said needlelike magnetite particles and obtains needlelike maghemite particles, the inside of reaction mixture in the middle of said oxidation reaction -- a total in said ferrous salt aqueous solution -- it is a manufacturing method of acicular magnetic particle powder which consists of adding 0.05 to 2.0% of the weight of a water-soluble silicate by Si conversion to Fe.

[0024] To suspension containing ferrous hydroxide produced by this invention making a ferrous salt aqueous solution and a hydroxylation alkaline aqueous solution which exceeds the equivalent to  $\text{Fe}^{2+}$  in this ferrous salt aqueous solution react. Perform oxidation reaction which aerates oxygen containing gas, make needlelike goethite particles generate, and it ranks second, In a manufacturing method of acicular magnetic particle powder which obtains a needlelike metal magnetic particle which carries out heating reduction of the needlelike hematite particle produced by carrying out heating calcination of said needlelike goethite particle or these needlelike goethite particles in reducing gas, and uses iron as the main ingredients, the inside of reaction mixture in the middle of said oxidation reaction -- a total in said ferrous salt aqueous solution -- it is a manufacturing method of acicular magnetic particle powder which consists of adding 0.05 to 2.0% of the weight of a water-soluble silicate by Si conversion to Fe.

[0025] In reaction mixture which is a range which is 5 to 90%, from adding a water-soluble silicate, this invention is a manufacturing method of said becoming acicular magnetic particle powder, and a grade of oxidation in the middle of said oxidation reaction as occasion demands, It is a manufacturing method of said acicular magnetic particle powder which consists of adding continuously or intermittently a water-soluble silicate added in reaction mixture in the middle of said oxidation reaction.

[0026] Using needlelike magnetite particles or needlelike maghemite particles which were obtained by said manufacturing method as precursor particles, this invention so that Co of 0.5-15.0 atom % may be included to Fe of these precursor particles, It is made to distribute in alkali suspension containing alkali suspension or cobalt hydroxide which contains cobalt hydroxide for said precursor particle, and ferrous hydroxide, It is a manufacturing method of needlelike magnetic-oxide-of-iron particle powder which consists of conversion having been carried out by Co or obtaining needlelike magnetite particles or needlelike maghemite particles by which conversion was carried out by Co and  $\text{Fe}^{2+}$  by heat-treating this suspension.

[0027] Next, terms and conditions which are in charge of this invention method operation are described.

[0028] As a ferrous salt aqueous solution used in this invention, ferrous sulfate solution, ferrous

chloride solution, etc. can be used.

[0029]As a hydroxylation alkaline aqueous solution used in this invention, sodium hydroxide solution, a potassium hydroxide solution, etc. can be mentioned.

[0030]The amount of alkaline aqueous solution used in generation of needlelike goethite particles of this invention is a quantity which exceeds the equivalent to  $\text{Fe}^{2+}$  in a ferrous salt aqueous solution. In a case of less than the equivalent, goethite particles to which it is irregular in a particle size and arborescence particles are intermingled generate, or granular magnetite particles are intermingled in it. Although the maximum in particular does not exist, it is not industrial to use a superfluous alkaline aqueous solution in vain. It will be necessary to carry out discharge processing of the superfluous alkalinity. Therefore, as a desirable range, it is 1.1–10.0 Eq, and is 1.2–8.0 Eq more preferably.

[0031]As a water-soluble silicate used in this invention, water glass, a sodium silicate, metasilicic acid sodium, a potassium silicate, etc. can be mentioned.

[0032]An addition of a water-soluble silicate is 0.2–5.0atom% in Si conversion to all the Fe(s) in a ferrous salt aqueous solution. When an effect which added a water-soluble silicate when an addition of a water-soluble silicate was less than 0.2 atom % is not acquired but it exceeds 5.0 atom %, since it will separate in reaction mixture exceeding quantity which a water-soluble silicate becomes superfluous and exerts on a generation reaction of needlelike goethite particles, it is not desirable. If there is too much quantity to which a water-soluble silicate sticks at needlelike goethite particles, since a saturation magnetization value etc. fall when it is considered as needlelike magnetic-oxide-of-iron particle powder, it is not desirable as charge powder of magnetic-recording material. A desirable range is 0.3–4.0atom% and is 0.4–3.0atom% more preferably.

[0033]An addition stage of a water-soluble silicate is among reaction mixture which is a range whose grade of oxidation in the middle of oxidation reaction is 5 to 90%. A fall of an axial ratio is seen and the target goethite particles are not obtained at less than 5% of case. When exceeding 90%, an effect which adds a water-soluble silicate is not demonstrated. It is 10 to 80% preferably, and addition will be started by the time it becomes 50% more preferably.

[0034]As the addition method of a water-soluble silicate, although the whole quantity may be added at a time, an effect that a direction added continuously or intermittently preferably adds a water-soluble silicate is large. It says dividing a water-soluble silicate to add into some, and it being said within the limits that it is intermittent, and adding.

[0035]A range of a generation reaction of needlelike goethite particles of reaction temperature in this invention is 10–55 \*\*. In a case below 10 \*\*, when needlelike goethite particles of particles may generate, a particle size may become irregular and it exceeds 55 \*\*, magnetite may be intermingled. A range of a desirable temperature is 20–50 \*\*, and a range of it is 30–45 \*\* more preferably.

[0036]An oxidizing means in this invention may be performed by aerating oxygen containing gas (for example, air) in liquid, and may be accompanied by stirring by routine etc. as occasion demands.

[0037]A Co compound usually added by reaction of goethite particles in this invention for superiors for the characteristics of magnetic particle powder, One sort, such as Ni compounds, Zn compounds, an aluminum compound, and P compound, or two sorts or more may be added, and needlelike goethite particle powder made into the purpose of this invention also in this case can be obtained. As an addition stage in that case, may be which stage in a generation reaction of goethite particles, and the addition, In the case of an aluminum compound and P compound, to goethite particles, when 0.5 to 5.0 % of the weight is preferred and is a Co compound, Ni compounds, and Zn compounds, Since there is no fall of magnetization, or it is small, unless it makes it generate as a foreign matter, it is good without limit, and as a maximum of the quantity, it is about 30 % of the weight.

[0038]In this invention, needlelike goethite particles in advance of heating reduction processing by a well-known method. By covering beforehand, particles and sintering between particles are prevented, it becomes much more easy to carry out maintenance succession of particle shape and an axial ratio of needlelike goethite particles, and magnetic particle powder which became



independent separately becomes is easy to be obtained with a substance which has a sintering preventive effect, i.e., sintering inhibitor.

[0039]As sintering inhibitor, one sort of a compound chosen from well-known Ni compounds, aluminum compound, Si compound, P compound, Co compound, Mg compounds, B compound, and Zn compounds or two sorts or more can be used. What is necessary is they not only to have a sintering preventive effect, but to use them, combining if needed, since these compounds also have work which controls reduction speed. In a small quantity, since a saturation magnetization value will fall if there is [ rather than are enough ] a sintering preventive effect, the amount of [ in this case used ] is 0.3 to 3.0 % of the weight to goethite particle powder. [ too many ]

[0040]In this invention, heating calcination of the obtained needlelike goethite particle powder can be carried out, and it can also be considered as a needlelike hematite particle.

[0041]as the heating calcination temperature in a case of carrying out heating calcination of the needlelike goethite particles, and obtaining a needlelike hematite particle -- a conventional method -- only in heating drying, it is 250-500 \*\*. A desirable range is 250-300 \*\*, and may give heating calcination under a non-oxidizing atmosphere or an oxidizing atmosphere further as occasion demands.

[0042]Heating calcination under said non-oxidizing atmosphere or an oxidizing atmosphere can be performed in air, oxygen gas, nitrogen gas flowing down, and a 300-800 \*\* temperature requirement. As for this heating calcination temperature, it is preferred to choose suitably according to a kind and coating volume of said compound used as sintering inhibitor. When exceeding 800 \*\*, modification of particles, particles, and sintering between particles will be caused. A desirable range is 550-700 \*\*.

[0043]In this invention, it is considered as needlelike magnetite particle powder by carrying out heating reduction by reducing gas (for example, hydrogen gas) flowing down by making into starting material particles needlelike goethite particles and a needlelike hematite particle which were obtained. A temperature requirement of heating reduction is 300-550 \*\*. Advance of a reduction reaction is slow to a case below 300 \*\*, and it takes a long time to it. In exceeding 550 \*\*, a reduction reaction advances rapidly and causes modification of particles, and particles and sintering between particles. A desirable range is 300-450 \*\*.

[0044]In this invention, obtained needlelike magnetite particle powder is reoxidated and it can be considered as needlelike maghemite particle powder. A temperature requirement of reoxidation is 200-500 \*\*. In being less than 200 \*\*, advance of oxidation reaction is slow and requires a long time. In exceeding 500 \*\*, oxidation reaction advances rapidly and causes modification of particles, and particles and sintering between particles. A desirable range is 300-450 \*\*.

[0045]It can also be considered as needlelike magnetite particle powder and needlelike berthollide compound particle powder which is the intermediate oxides of needlelike maghemite particle powder, Said needlelike magnetite particles. [ whether quantity of the first iron contained by oxidizing in a 250-500 \*\* temperature requirement is adjusted, and it is considered as needlelike berthollide compound particles, and ] Quantity of the first iron contained by carrying out heating reduction of said needlelike maghemite particle again under a reducing gas stream and in a 300-550 \*\* temperature requirement can be adjusted, and it can also be considered as berthollide compound particles.

[0046]As for a temperature requirement of heating reduction in a case of obtaining metal magnetic particle powder which uses iron in this invention as the main ingredients, 300-550 \*\* is preferred. In being less than 300 \*\*, advance of a reduction reaction is slow and requires a long time. When exceeding 550 \*\*, a reduction reaction will advance rapidly and will cause modification of particles, and particles and sintering between particles.

[0047]Needlelike metal magnetic particle powder used as the main ingredients iron after heating reduction in this invention A well-known method, For example, once replacing atmosphere of needlelike metal magnetic particle powder which uses iron after a method of immersing into organic solvents, such as toluene, and reduction as the main ingredients by inactive gas, It can take out in

the air by a method of carrying out gradual oxidation, etc. by considering it as air eventually, making an oxygen content in inactive gas increase gradually.

[0048]Co conversion of needlelike magnetite particle powder in this invention or needlelike maghemite particle powder, As it can carry out with a conventional method, for example, is indicated to JP,52-24237,B, JP,52-24238,B, JP,52-36751,B, and JP,52-36863,B, Precursor particles are distributed in alkali suspension containing cobalt hydroxide or cobalt hydroxide, and ferrous hydroxide, and it is carried out by heat-treating these dispersion liquid.

[0049]Cobalt hydroxide in this invention is obtained by using hydroxylation alkaline aqueous solutions, such as water-soluble cobalt salt, such as cobalt sulfate and a cobalt chloride, sodium hydroxide, and a potassium hydrate.

[0050]Ferrous hydroxide in this invention is obtained by using hydroxylation alkaline aqueous solutions, such as water-soluble ferrous salt, such as ferrous sulfate and ferrous chloride, sodium hydroxide, a potassium hydrate.

[0051]As for conditions, when heat-treating in Co conversion, it is preferred under a non-oxidizing atmosphere to carry out in a 50-100 °C temperature requirement.

[0052]If temperature of Co conversion shall participate in processing time and temperature shall be 50 °C or less, though conversion was carried out, or it is hard to generate magnetite particles or maghemite particles by which conversion was carried out to Co by  $\text{Fe}^{2+}$  and they generate by Co, it needs very prolonged processing.

[0053]The amount of conversion of water-soluble cobalt salt in this invention is 0.5-15.0atom% in Co conversion to Fe in magnetite particles or maghemite particles. When it is less than 0.5 atom %, an effect of raising coercive force of needlelike magnetite particles obtained or maghemite particles cannot be attained enough. When exceeding 15.0 atom %, an effect of making small coercive force distribution of needlelike magnetite particles or maghemite particles acquired is not enough. When coercive force of needlelike magnetite particles or maghemite particles and coercive force distribution are taken into consideration, 2.0-13.0 atom % is preferred.

[0054]Added water-soluble cobalt salt is mostly used for conversion [ in / in the whole quantity / a particle surface of magnetic-oxide-of-iron particles ].

[0055]The amount of conversion of a ferrous salt aqueous solution is 1.0-20.0atom% in Fe conversion to Fe in magnetite particles or maghemite particles. When sufficient coercive force for a case of less than 1.0 atom % is not acquired but it exceeds 20.0 atom %, since a square-shaped ratio and the amount of preferred orientation fall, it is not desirable.

[0056]As amount of alkaline aqueous solution used, it is the range of 0.5 - 2.0 mol/l as suspension concentration. It is not industrial from washing efficiency which removes an unnecessary salt after ending reaction, without using beyond necessity, although it may be a case where sufficient coercive force for a case of less than 0.5 mol/l. is not acquired, but l. is exceeded in 2.0 mol /.

[0057]

[Function]The operation of this invention method which takes composition as mentioned above is as follows.

[0058]As an effect at the time of adding a water-soluble silicate during the usual goethite creation-of-particles reaction, an axial ratio can be shortened as indicated to JP,63-13941,B. That is, by the work which controls a goethite crystal grain child's growth, growth of the major axis direction of particles is controlled and an axial ratio is shortened. In this case, although it is an example which uses alkali carbonate solution, it is checked like this invention that growth of a major axis direction is controlled also in the reaction of a strong-base nature field which uses a hydroxylation alkaline aqueous solution.

[0059]However, when a water-soluble silicate is added in the middle of the oxidation reaction in this invention. Since it not only can negate most effects which control growth to the major axis direction by a water-soluble silicate, but can suppress that detailed goethite particles newly occur in generation reaction liquid, The goethite particles in the state where it was regular and the particle

size moreover maintained the good axial ratio can be obtained.

[0060]Namely, when a water-soluble silicate is added in the middle of oxidation reaction. While there is an operation to which a water-soluble silicate reduces the viscosity of reaction mixture, it is suppressed that detailed goethite particles newly occur and it can hold a regular particle size as mentioned above, I think that it is because the crystal habit of original goethite is employed efficiently and growth to a major axis direction was demonstrated. With the crystal habit of original goethite, I hear that the continuity of a goethite crystal is the highest and grows up to be a precise major axis direction of a crystal easily, and there is.

[0061]In this invention, the direction which it was effective even if it added the whole quantity at a time, but added the water-soluble silicate continuously or intermittently can heighten an effect more. That is, according to the method of adding a water-soluble silicate continuously or intermittently in the reaction mixture which is a range whose grade of oxidation in the middle of oxidation reaction is 5 to 90%, it is more nearly regular in a particle size, and arborescence particles are not intermingled, but the needlelike goethite particles which have a moreover more big axial ratio are obtained.

[0062]A bigger effect is acquired by starting the first addition, by the time the grade of oxidation in the middle of oxidation reaction will be 50%. It is because it becomes impossible to reduce the viscosity of reaction mixture not much and to fully demonstrate the effect which adds a water-soluble silicate, when it adds, after the grade of oxidation exceeds 50%.

[0063]When a water-soluble silicate was added in the middle of oxidation reaction, it was admitted that there was a bigger effect also in the prevention from sintering at the time of carrying out various heat-treatment as starting material particles, and making the obtained goethite particles into a magnetic particle. I think that it is because a good enveloping layer is formed since the water-soluble silicate added continuously or intermittently is adsorbed and reacted moderately and comes to be contained gradually moreover in the goethite which sets in the middle of oxidation reaction, and is formed in the particle surface of goethite particles as the reason.

[0064]As a result, when the obtained goethite particles are made into starting material particles. It was able to obtain the good result of excelling also in the square-shaped ratio and the amount of preferred orientation at the time of considering it as a magnetic recording medium as it was shown in the back appearance example, since it was more nearly regular in the particle size, and arborescence particles were not intermingled but the acicular magnetic particle powder obtained had a moreover more big axial ratio. The same effect is acquired also in the needlelike metal magnetic particle powder which uses iron as the main ingredients.

[0065]

[Example]Next, an example and a comparative example explain this invention.

[0066]the total which measured the grade of oxidation with the oxidation reduction titrimetric method -- the rate for  $\text{Fe}^{3+}$  contained in Fe part -- percentage -- a table -- the bottom is a value.

[0067]The average value of the numerical value measured from the electron microscope photograph showed each of major axis diameters of particles, and axial ratios.

[0068]The magnetic properties and paint film property of magnetic-oxide-of-iron particle powder, "Oscillating sample magnetometer VSM-3S-15" (made by Toei Industry) was used, and it measured [ in which needlelike magnetite particle powder and needlelike maghemite particle powder use external magnetic field 5KOe, Co conversion magnetic-oxide-of-iron particle powder and iron as the main ingredients ] to external magnetic field 10KOe, having covered it.

[0069]Measurement of the square-shaped ratio of a coat, the amount of preferred orientation, and S.F.D. was performed using the sheet test piece obtained by the method of the back appearance example 19. S.F.D. used the differentiation circuit of said magnetic measuring instrument, obtained the differential curve of the demagnetization curve of a magnetic hysteresis curve, measured the half-the-price width of this curve, and asked for it by  $\frac{1}{2}$  (ing) this value with coercive force.

[0070]The <manufacturing method of needlelike goethite particle powder> examples 1-3, comparative examples 1-4;

[0071]103g of example 1 sulfuric-anhydride aluminum. (it corresponds to 2-mol% to  $\text{Fe}^{2+}$  in ferrous sulfate solution.) -- the ferrous sulfate solution 20l of  $\text{Fe}^{2+}$  1.5 mol/l and NaOH aqueous solution 30l (it corresponds to 5.33 Eq to  $\text{Fe}^{2+}$  in ferrous sulfate solution.) of 5.33 mol/l which are included, [ mix and ] The suspension which contains  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  at the temperature of 40 \*\* was generated. At the temperature of 40 \*\*, 150 l./m of air was aerated for the suspension containing  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  for 75 minutes.

[0072]Sample a part of reaction mixture in the middle of the above-mentioned oxidation reaction, and since the grade of oxidation was 20%, in the suspension concerned, 20.8 g is added for 28.9% of No. 3 water glass by  $\text{SiO}_2$  conversion, 20.8 g is added for said No. 3 water glass in 210 minutes (the grade of oxidation was 50%). In 420 minutes (the grade of oxidation was 85%), 20.8 g (total of the amount of Si which was divided into 3 times and added was a quantity which corresponds to 1.0 atom % by Si conversion to  $\text{Fe}^{2+}$  in ferrous sulfate solution.) was added for said No. 3 water glass, and the reaction was terminated. The time which the reaction took was 8.2 hours.

[0073]Generation goethite particles were filtered, rinsed and dried with the conventional method.

[0074]The obtained goethite particle powder was an acicular particle of 0.34 micrometer of major axes, and the axial ratio 14 as a result of electron microscope observation. It is regular in a particle size and arborescence particles are not intermingled.

[0075]Needlelike goethite particles were generated like Example 1 except having changed various the kind of the kind of one to Examples 2-3 and comparative example 4 ferrous salt aqueous solution and concentration and the kind of alkaline aqueous solution, concentration and the equivalent, reaction temperature, air quantity of airflow, and water-soluble silicate, an addition, oxidizing degrees, and the addition methods.

[0076]The main manufacturing conditions at this time and the characteristic of particle powder are shown in Table 1 and 2.

[0077]

[Table 1]

実施例 及び 比較例	針状ゲータイト粒子の生成											反応温度 (℃)	空気 通気量 (l/分)
	第一鉄塩水溶液			アルカリ水溶液				金属塩の添加					
	種 類	濃 度	使用量 (ℓ)	種 類	濃 度	使用量 (ℓ)	当量	種 類	使用量	添加時期			
		(mol/l)			(mol/l)				(mol%)				
実施例 1	FeSO <sub>4</sub>	1.5	20	NaOH	5.33	30	5.33	硫酸アルミニウム	2	A	40	150	
" 2	FeCl <sub>2</sub>	1.375	20	KOH	5.17	30	5.64	—	—	—	42	180	
" 3	FeSO <sub>4</sub>	1.5	20	NaOH	7.0	30	7.0	硫酸亜鉛	2	C	45	170	
比較例 1	FeSO <sub>4</sub>	1.5	20	NaOH	5.33	30	5.33	硫酸アルミニウム	3	A	40	150	
" 2	FeCl <sub>2</sub>	1.375	20	KOH	5.17	30	5.64	—	—	—	42	160	
" 3	FeSO <sub>4</sub>	1.5	20	NaOH	7.0	30	7.0	硫酸亜鉛	1.5	C	44	180	
" 4	FeSO <sub>4</sub>	1.5	20	NaOH	5.33	30	5.64	アルミン酸ナトリウム	2	B	45	170	

\* 添加時期

A : 第一鉄塩水溶液中に添加。

B : アルカリ水溶液中に添加。

C : 水酸化第一鉄を含む懸濁液中に添加。

[0078]

[Table 2]

実施例 及び 比較例	針状ゲータイト粒子の生成反応							
	水可溶性ケイ酸塩					反応時間 (時間)	特 性	
	種 類	添加方法	添加開始 時の酸化 度 (%)	添加終了 時の酸化 度 (%)	添加量 (原子%)		平均 粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	軸比
実施例 1	3号水ガラス	D	20	85	1.0	8.2	0.34	14
" 2	ケイ酸ナトリウム	F	40	40	1.5	7.6	0.32	15
" 3	ケイ酸ナトリウム	E	15	85	1.5	9.5	0.35	16
比較例 1	—	—	—	—	—	13.5	0.22	7
" 2	3号水ガラス	F	3	3	1.0	10.8	0.25	9
" 3	ケイ酸ナトリウム	D	60	85	2.0	12.5	0.26	11
" 4	ケイ酸ナトリウム	E	30	100	1.5	11.0	0.28	11

\* 添加方法 D : 3回に分けて同量ずつ添加。 E : 連続して一定量添加。  
F : 1回で全量添加。

[0079]The <manufacture of needlelike magnetite particle powder> examples 4-6, comparative examples 5-8;

[0080]5.3 kg (it is equivalent to about 1.6 kg of needlelike goethite particles.) of pastes of the needlelike goethite particles which were obtained in example 4 Example 1 and which were filtered and rinsed were made suspended to underwater [ 40-1. ]. pH at this time was 8.9. Subsequently, after adding 100 ml (it is equivalent to 0.37wt% as P to needlelike goethite particles.) of solution which contains the sodium phosphate 5.9g in the above-mentioned suspension and stirring for 10 minutes, After adding 100 ml (it is equivalent to 1.5wt% as Si to needlelike goethite particles.) of solution containing the sodium silicate 24g and stirring for 10 minutes, the needlelike goethite particle powder which filters, dries and is covered with P compound and Si compound was obtained.

[0081]The acicular hematite particle powder in which it heat-treats at 300 \*\* among the air, and the above-mentioned particle surface ranks second, and heat-treats among the air the needlelike goethite particle powder covered with P compound and Si compound for 15 minutes at 650 \*\* and by which it is covered with P compound and Si compound was obtained.

[0082]Subsequently, a particle surface throws in the acicular hematite particle powder 500g covered with P compound and Si compound in a retort reducing container,  $\text{H}_2$  gas was aerated at a rate of 2 l./m, carrying out a drive revolution, and the needlelike magnetite particle powder which returns with the reduced temperature of 340 \*\* and is covered with P compound and Si compound was obtained.

[0083]The needlelike magnetite particle powder covered with obtained P compound and Si compound is 0.32 micrometer of major axes, and the axial ratio 9 by average value as a result of electron microscope observation.

Particle sizes are regular particles and arborescence particles are not intermingled.

435Oe and saturation magnetization sigmas of the coercive force  $H_c$  were 83.4 emu/g as a result of magnetic measurement.

[0084]Needlelike magnetite particle powder was obtained like Example 4 except having changed various the kind of five to Examples 5-6 and comparative example 8 starting material, the kind of metallic compounds to cover and an addition, dehydrating temperature, cooking temperature in the air, and reduced temperature.

[0085]The main manufacturing conditions at this time and the characteristic of particle powder are

shown in Table 3.

[0086]

[Table 3]

実施例及び比較例	針状ケイ酸粒子粉末の種類 (実施例No.又は比較例No.)	金属化合物による被覆			脱水温度 (℃)	空气中加熱温度 (℃)	還元温度 (℃)	針状マグネタイト粒子粉末			
		種類	換算元素	量(重量%)				長軸 ( $\mu\text{m}$ )	軸比 (長軸/短軸)	保磁力Hc (Oe)	飽和磁化 $\sigma_s$ (emu/g)
実施例4	実施例1	リン酸トリカ ケイ酸トリカ	P Si	0.37 1.5	300	650	340	0.32	9	435	83.4
"	" 2	リン酸	P	1.0	320	675	350	0.32	9	428	84.3
"	" 3	リン酸トリカ ケイ酸トリカ	P Si	0.2 1.8	350	650	360	0.34	10	441	82.8
比較例5	比較例1	リン酸	P	1.2	340	645	380	0.20	5	320	83.1
"	" 2	リン酸トリカ ケイ酸トリカ	P Si	0.41 1.3	310	660	340	0.24	6	335	82.4
"	" 3	リン酸	P	1.3	320	670	350	0.24	7	341	83.3
"	" 4	リン酸トリカ ケイ酸トリカ	P Si	0.38 1.2	300	650	360	0.27	7	384	82.6

[0087]The <manufacture of needlelike maghemite particle powder> examples 7-9, comparative examples 9-12;

[0088]The maghemite particle powder in which the particle surface acquired in example 7 Example 4 oxidizes among the air the needlelike magnetite particle powder 500g covered with P compound and Si compound for 90 minutes at 320 \*\* and by which the particle surface is covered with P compound and Si compound was obtained.

[0089]The needlelike maghemite particle powder with which the acquired particle surface is covered by P compound and Si compound is 0.33 micrometer of major axes, and the axial ratio 9 as a result of electron microscope observation.

Particle sizes are regular particles and arborescence particles are not intermingled.

382Oe and saturation magnetization sigmas of the coercive force Hc were 75.8 emu/g as a result of magnetic measurement.

[0090] Needlelike maghemite particle powder was obtained like Example 7 except having changed various kinds and oxidizing temperature of Examples 8-9, the comparative example 9 - 12 needlelike magnetite particle powder.

[0091] The main manufacturing conditions at this time and the characteristic of particle powder are shown in Table 4.

[0092]

[Table 4]

実施例 及び 比較例	針状マグヘイト粒子 粉末の種類 (実施例No. 又 は比較例No.)	酸化温度 (℃)	針状マグヘイト粒子粉末			
			長軸 ( $\mu\text{m}$ )	軸 比 (長軸/短軸)	保磁力Hc (Oe)	飽和磁化 $\sigma_s$ (emu/g)
実施例 7	実施例 4	320	0.33	9	382	75.8
" 8	" 5	340	0.32	9	379	76.1
" 9	" 6	300	0.34	10	385	74.2
比較例 9	比較例 5	310	0.20	5	301	73.8
" 10	" 6	320	0.23	6	311	72.6
" 11	" 7	340	0.25	6	312	73.1
" 12	" 8	300	0.26	7	335	72.2

[0093] The <manufacture of needlelike magnetite particle powder by which conversion was carried out by Co> examples 10-12, comparative examples 13-16;

[0094] The needlelike magnetite particle powder 100g by which the particle surface acquired in example 10 Example 4 is covered with P compound and Si compound, preventing mixing of air as much as possible. It is made to distribute until it supplies to underwater [ which is 1.0l. in which cobalt sulfate, cobalt 2.8mol% using ferrous sulfate, and the 6.5 mol of first iron % are dissolved ] and becomes a detailed slurry, Subsequently, 102 ml of NaOH aqueous solutions of 18-N were poured into these dispersion liquid, and also the whole picture was 1.3 l., adding water, and it was considered as the dispersion liquid of OH radical concentration 1.0 mol/l. The needlelike magnetite particle powder by which carried out temperature up of the temperature of these dispersion liquid to 95 \*\*, rinsed and filtered [ take out and ] the slurry 5 hours afterward, stirring at this temperature, dried at 60 \*\*, and conversion was carried out by Co was obtained.

[0095] As a result of electron microscope observation, the particle surface which is a precursor has inherited the shape of the magnetite particles covered with P compound and Si compound, and a particle size, and the obtained particles are the major axis 0.32m and the axial ratio 8. Particle sizes were regular particles.

the coercive force Hc came out of 720Oe and saturation magnetization sigmas 86.1 emu/g as a result of magnetic measurement.

[0096] The quantity of the magnetite particles which are 13 to Examples 11-12 and comparative example 16 precursors shall be 100 g, and treating solution full capacity shall be 1.3 l., except [ of the kind of precursor, the addition of Co, and the first iron ] having carried out addition versatility change, conversion was carried out by Co like Example 10, or the needlelike magnetite particles by which conversion was carried out to Co by  $\text{Fe}^{2+}$  were obtained.

[0097] The main manufacturing conditions and the characteristic at this time are shown in Table 5.

[0098]

[Table 5]

実施例 及び 比較例	前駆体粒子 の種類 (実施例No及 び比較例No)	Co又は Co <sup>2+</sup> Fe <sup>2+</sup> を 変成し針状マグネイト粒子粉末の 製造					Co又は Co <sup>2+</sup> Fe <sup>2+</sup> を 変成し針状マグネイト粒子粉末			
		Co 添加量 (mol%)	Fe <sup>2+</sup> 添加量 (mol%)	苛性ソーダの 添加量 (mol/l)	温度 (℃)	反応時間 (分)	長軸 (μm)	軸 比 (長軸/短軸)	保磁力H <sub>c</sub> (Oe)	飽和磁化σ <sub>s</sub> (emu/g)
実施例10	実施例 4	2.8	6.5	1.0	95	300	0.32	8	720	86.1
" 11	" 5	3.0	7.0	1.0	90	330	0.31	8	712	85.9
" 12	" 6	2.6	6.0	1.0	95	270	0.34	9	742	86.3
比較例13	比較例 5	2.8	6.5	1.0	95	300	0.21	4	632	84.3
" 14	" 6	3.0	7.0	1.0	90	330	0.24	5	648	86.1
" 15	" 7	2.8	6.5	1.0	90	270	0.24	6	644	85.3
" 16	" 8	2.6	6.0	1.0	95	270	0.26	6	668	84.5

[0099]The <manufacture of needlelike maghemite particle powder by which conversion was carried out by Co> examples 13-15, comparative examples 17-20;

[0100]The needlelike maghemite particle powder 100g by which the particle surface acquired in example 13 Example 7 is covered with P compound and Si compound, preventing mixing of air as much as possible. It supplies to underwater [ which is 1.0l. in which cobalt sulfate, cobalt 2.8mol% using ferrous sulfate, and the 6.5 mol of first iron % are dissolved ], It was made to distribute until it became a detailed slurry, and subsequently to these dispersion liquid 102 ml of NaOH solutions of 18-N were poured, and also the whole picture was 1.3 l., adding water, and it was considered as dispersion liquid with an OH radical concentration of 1.0 mol/l. Temperature up of the temperature of these dispersion liquid was carried out to 90 \*\*, the slurry was taken out and filtered [ rinsed and ] 4.5 hours afterward, stirring at this temperature, and the needlelike maghemite particles by which dried at 60 \*\* and conversion was carried out by Co were obtained.

[0101]The particle surface which is a precursor has inherited the shape of the needlelike maghemite particles covered with P compound and Si compound, and a particle size as a result of electron microscope observation, and the obtained particles are 0.32 micrometer of major axes, and the axial ratio 9.

Particle sizes were regular particles.

712Oe and saturation magnetization sigmas of the coercive force H<sub>c</sub> were 84.3 emu/g as a result of magnetic measurement.

[0102]The quantity of the needlelike maghemite particles which are 17 to Examples 14-15 and comparative example 20 precursors shall be 100 g, and treating solution full capacity shall be 1.3 l., The needlelike maghemite particles by which conversion was carried out to Co or Co by Fe<sup>2+</sup> like Example 13 were obtained except having changed various the kind of precursor, additions of Co, and additions of the first iron.

[0103]The main manufacturing conditions and the characteristic at this time are shown in Table 6.

[0104]

[Table 6]



実施例 及び 比較例	前駆体粒子 の種類 (実施例No及 比較例No)	Co又はCoとFe <sup>2+</sup> で変成した針状マグネイト粒子粉末の製造					Co又はCoとFe <sup>2+</sup> で変成した針状マグネイト粒子粉末			
		Co添加量 (mol)	Fe <sup>2+</sup> 添加量 (mol)	苛性ソーダの 添加量(mol/l)	温度 (℃)	反応時間 (分)	長軸 ( $\mu$ m)	軸比 (長軸/短軸)	保磁力Hc (Oe)	飽和磁化 $\sigma_s$ (emu/g)
実施例13	実施例7	2.8	6.5	1.0	90	270	0.32	9	712	84.3
" 14	" 8	3.0	7.0	1.0	95	300	0.32	8	706	83.5
" 15	" 9	2.6	6.0	1.0	90	330	0.33	8	722	83.8
比較例17	比較例9	2.8	6.5	1.0	90	270	0.21	4	612	81.2
" 18	" 10	3.0	7.0	1.0	95	300	0.23	6	621	80.8
" 19	" 11	2.8	6.5	1.0	95	330	0.24	5	631	81.4
" 20	" 12	2.6	6.0	1.0	90	330	0.26	6	628	82.8

[0105]The <manufacture of metal magnetic particle powder which uses iron as the main ingredients> examples 16-18, comparative examples 21-24;

[0106]The filter press cake of the quantity equivalent to the needlelike goethite particles 1000g which were obtained in example 16 Example 1 and which were filtered and rinsed was made suspended to underwater [ 30-l. ]. The pH of the suspension at this time was 8.9. Subsequently, after carrying out 120g (it corresponds to 12% of the weight to goethite particles.) addition of aluminum(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> and the 9H<sub>2</sub>O at the above-mentioned suspension and stirring for 10 minutes, 210g (it corresponds to 21% of the weight to goethite particles.) addition of Co(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> and the 4H<sub>2</sub>O was carried out, and it was stirred for 10 minutes. Furthermore, 120g (it corresponds to 12% of the weight to goethite particles.) addition of the H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> was carried out, and it was stirred for 10 minutes. The pH of the suspension at this time was 4.8.

[0107]Subsequently, after adding the ammonia solution and adjusting pH to 9.5, the goethite particle powder with which it filtered with the filter press, and it dried and the aluminum compound, the Co compound, and B compound were covered was obtained. As for the content of aluminum in the obtained goethite particle powder, the content of B of the content of Co was 0.8wt% as B 4.6wt% as Co 0.8wt% as aluminum.

[0108]The acicular hematite particle powder which heat-treated among the air the needlelike goethite particle powder 800g with which the above-mentioned aluminum compound, the Co compound, and B compound were covered at 300 \*\* and with which the aluminum compound, the Co compound, and B compound were covered was obtained.

[0109]Subsequently, the acicular hematite particle powder 100g with which the aluminum compound, Co compound, and B compound which were obtained were covered was fed into fixed zone reductor 72 mm in inside diameter, 60 l./m of H<sub>2</sub> gas was aerated, and it returned with the reduced temperature of 415 \*\*.

[0110]It was immersed into toluene liquid and the metal magnetic particle powder which uses as the main ingredients iron containing aluminum, Co, and B which were produced by returning was taken out so that rapid oxidation might not be caused, when it took out in the air. The part was taken out, and the stable oxide layer was formed in the surface, evaporating toluene.

[0111]The metal magnetic particle powder which uses iron containing this aluminum, Co, and B as the main ingredients is 0.29 micrometer of average length axes, and the axial ratio 8 as a result of electron microscope observation.

It was regular and arborescence particles had few particle sizes.

The coercive force Hc of magnetic properties is as high as 1740Oe.

Saturation magnetization sigmas was 141.3 emu/g.

[0112] Various Examples 17-18, the comparative example 21 - the kind of 24 processed particles, the kind of coating and an addition, cooking temperature, and reduced temperature in a heating reduction process were changed, and the metal magnetic particle powder which uses iron as the main ingredients by the same method as Example 16 was obtained.

[0113] The main manufacturing conditions and the characteristic at this time are shown in Table 7.

[0114]

[Table 7]

実施例 及び 比較例	針状ゲータイト 粒子粉末の種類	被覆物による被覆		加熱処理		還元処理		鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末			
		種 類	添加量 (重量%)	加熱温度 (℃)	雰囲気	還元温度 (℃)	水素流量 (l/分)	長軸 ( $\mu\text{m}$ )	軸比	保磁力 $H_c$ (Oe)	飽和磁化 $\sigma_s$ (emu/g)
実施例16	実施例1	硝酸アルミニウム 酢酸コバルト ホウ酸	12 21 12	300	大気	415	60	0.29	8	1740	141.3
" 17	" 2	アルミン酸ナトリウム 塩化コバルト ホウ酸	11 20 12	350	窒素	420	60	0.28	9	1790	145.2
" 18	" 3	硝酸アルミニウム 酢酸コバルト ホウ酸	12 20 12	310	大気	430	70	0.32	9	1725	143.5
比較例21	比較例1	硝酸アルミニウム 酢酸コバルト ホウ酸	12 18 12	300	大気	410	60	0.19	4	1540	148.1
" 22	" 2	硝酸アルミニウム 酢酸コバルト ホウ酸	12 20 12	320	大気	420	80	0.22	5	1535	144.6
" 23	" 3	アルミン酸ナトリウム 塩化コバルト ホウ酸	12 21 12	340	窒素	425	60	0.21	6	1512	147.1
" 24	" 4	硝酸アルミニウム 酢酸コバルト ホウ酸	10 22 10	315	大気	430	60	0.25	6	1630	142.2

[0115] The <manufacture of magnetic tape> examples 19-33, comparative examples 25-44;

[0116] The needlelike magnetite particle powder with which the particle surface acquired in Example 4 is covered by the glass bottle of 19140 cc of examples with P compound and Si compound, After putting in resin and a solvent at a following rate, on a 25-micrometer-thick polyethylene terephthalate film, apply an applicator to a thickness of 40 micrometers by using, and the magnetic paint adjusted by performing mixture dispersion with a paint conditioner for 2 hours is ranked second, It obtained by [ which carried out orientation all over the magnetic field of 1450Gauss ] making it back-dry.

[0117]

1.5 mmphi glass bead 100 g Needlelike magnetite particle powder 15 g Toluene It is lecithin 0.6 g phosphoric ester (GAFACRE-610 Toho Chemical (\*\*)) 5.6 g. 0.6g vinyl chloride vinyl acetate copolymer resin (Vinylite VAGH union carbide company (\*\*))

3.75g acrylonitrile butadiene rubber (Hycar 1432J Nippon Zeon Co., Ltd. (\*\*)) -- 0.75g methyl-isobutyl-ketone: -- methyl-ethyl-ketone: -- toluene =3:1:1 Mixed solution 40.5g [0118] As for S.F.D. of this magnetic tape, 427Oe and square-shaped ratio Br/Bm of 0.47 and the coercive force  $H_c$  were 0.84 and the amount of preferred orientation 2.7.

[0119] Magnetic tape was manufactured like Example 19 except having changed various kinds of 25 to Examples 20-33 and comparative example 44 magnetic particle powder. Orientation of the metal

magnetic particle powder in which needlelike magnetite particle powder and needlelike maghemite particle powder use 1450Gauss, Co conversion magnetic-oxide-of-iron particle powder, and iron as the main ingredients was carried out all over the magnetic field of 1900Gauss.

[0120] The various characteristics of magnetic tape are shown in Table 8 thru/or 12.

[0121]

[Table 8]

実施例 及び 比較例	磁性粒子粉末 の種類 (実施例No及 び比較例No)	テ ー プ 特 性			
		S. F. D.	角型比 (Br/Bm)	保磁力Hc (Oe)	配向度
実施例19	実施例 4	0.47	0.84	427	2.7
" 20	" 5	0.46	0.84	418	2.7
" 21	" 6	0.47	0.83	432	2.6
比較例25	比較例 5	0.55	0.74	301	2.2
" 26	" 6	0.53	0.75	312	2.2
" 27	" 7	0.59	0.76	322	2.3
" 28	" 8	0.51	0.79	345	2.4

[0122]

[Table 9]

実施例 及び 比較例	磁性粒子粉末 の種類 (実施例No及 び比較例No)	テ ー プ 特 性			
		S. F. D.	角型比 (Br/Bm)	保磁力Hc (Oe)	配向度
実施例22	実施例 7	0.42	0.86	370	3.3
" 23	" 8	0.41	0.86	365	3.2
" 24	" 9	0.42	0.85	375	3.1
比較例29	比較例 9	0.51	0.78	285	2.5
" 30	" 10	0.51	0.78	291	2.5
" 31	" 11	0.55	0.79	300	2.6
" 32	" 12	0.50	0.82	312	2.8

[0123]

[Table 10]

実施例 及び 比較例	磁性粒子粉末 の種類 (実施例No及 び比較例No)	テ ー プ 特 性			
		S. F. D.	角型比 (Br/Bm)	保磁力Hc (Oe)	配向度
実施例25	実施例10	0.49	0.83	708	2.5
" 26	" 11	0.47	0.82	702	2.5
" 27	" 12	0.48	0.82	728	2.4
比較例33	比較例13	0.57	0.72	612	2.0
" 34	" 14	0.56	0.73	628	2.0
" 35	" 15	0.61	0.73	636	2.1
" 36	" 16	0.52	0.75	655	2.2

[0124]

[Table 11]

実施例 及び 比較例	磁性粒子粉末 の種類 (実施例No及 び比較例No)	テ ー プ 特 性			
		S. F. D.	角型比 (Br/Bm)	保磁力Hc (Oe)	配向度
実施例28	実施例13	0.45	0.85	703	3.1
" 29	" 14	0.43	0.85	700	3.1
" 30	" 15	0.44	0.84	710	3.0
比較例37	比較例17	0.56	0.76	599	2.3
" 38	" 18	0.55	0.77	609	2.2
" 39	" 19	0.58	0.77	612	2.4
" 40	" 20	0.52	0.80	620	2.5

[0125]

[Table 12]

実施例 及び 比較例	磁性粒子粉末 の種類 (実施例No及 び比較例No)	テ ー プ 特 性			
		S. F. D.	角型比 (Br/Bm)	保磁力Hc (Oe)	配向度
実施例31	実施例16	0.51	0.86	1780	3.2
" 32	" 17	0.49	0.85	1812	3.4
" 33	" 18	0.52	0.87	1765	3.3
比較例41	比較例21	0.63	0.75	1556	2.4
" 42	" 22	0.61	0.76	1549	2.3
" 43	" 23	0.64	0.77	1534	2.5
" 44	" 24	0.59	0.83	1661	2.8

[0126]

[Effect of the Invention] according to the manufacturing method of the acicular magnetic particle powder concerning this invention -- needlelike goethite particle powder -- the above -- it can be regular in a particle size, and arborescence particles cannot be intermingled, but the needlelike

goethite particle powder which moreover has a big axial ratio can be obtained as shown in the example.

[0127]the needlelike metal magnetic particle powder which uses as the main ingredients the needlelike magnetite particle powder or iron produced by using needlelike goethite particle powder concerning this invention as a starting material, and carrying out heating reduction -- heating reduction being carried out, and, [ rank second and ] Since it is regular in a particle size, and arborescence particles are not intermingled but the needlelike maghemite particle powder produced by oxidizing moreover also has a big axial ratio, the acicular magnetic particle powder concerning this invention, the above, since it is regular in a particle size, and arborescence particles are not intermingled but it moreover has a big axial ratio as shown in the example, Since the acicular magnetic particle powder of excelling also in the square-shaped ratio and the amount of preferred orientation at the time of considering it as a magnetic recording medium can be obtained, it is suitable as high recording density, high sensitivity, and magnetic particle powder for high power.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-8104

(43)公開日 平成8年(1996)1月12日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 F 1/11				
C 0 1 G 49/00	E			
49/06	B			
49/08	A			
H 0 1 F 1/ 11 N				
審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 13 頁)				
(21)出願番号	特願平6-164525			
(22)出願日	平成6年(1994)6月23日			
(71)出願人	000166443 戸田工業株式会社 広島県広島市西区横川新町7番1号			
(72)発明者	黒川 晴己 広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号戸 田工業株式会社創造センター内			

(54)【発明の名称】 針状磁性粒子粉末の製造法

(57)【要約】

【目的】 粒度が均斉であって樹枝状粒子が混在しておらず、しかも、大きな軸比（長軸径／短軸径）を有する針状磁性粒子粉末を工業的に得られる製造法を提供する。

【構成】 第一鉄塩水溶液と当量を越える水酸化アルカリ水溶液とを反応させて得られた水酸化第一鉄を含む懸濁液に、酸素含有ガスを通気する酸化反応を行って針状ゲータイト粒子を生成させ、次いで、前記針状ゲータイト粒子又は該針状ゲータイト粒子を加熱焼成して得られる針状ヘマタイト粒子を還元性ガス中で加熱還元して針状マグネタイト粒子又は鉄を主成分とする針状金属磁性粒子を得るか、或いは前記針状マグネタイト粒子を酸化して針状マグヘマイト粒子を得る針状磁性粒子粉末の製造法において、前記酸化反応途中の反応液中に、前記第一鉄塩水溶液中の全Feに対しSi換算で0.05～2.0重量%の水可溶性ケイ酸塩を添加することにより得る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 第一鉄塩水溶液と該第一鉄塩水溶液中の  $Fe^{2+}$  に対し当量を越える水酸化アルカリ水溶液とを反応させて得られた水酸化第一鉄を含む懸濁液に、酸素含有ガスを通気する酸化反応を行って針状ゲータイ粒子を生成させ、次いで、前記針状ゲータイ粒子又は該針状ゲータイ粒子を加熱焼成して得られた針状ヘマタイト粒子を還元性ガス中で加熱還元して針状マグネタイト粒子を得るか、或いは、前記針状マグネタイト粒子を酸化して針状マグヘマイト粒子を得る針状磁性粒子粉末の製造法において、

前記酸化反応途中の反応液中に、前記第一鉄塩水溶液中の全  $Fe$  に対し  $Si$  換算で0.05～2.0重量%の水可溶性ケイ酸塩を添加することを特徴とする針状磁性粒子粉末の製造法。

【請求項2】 第一鉄塩水溶液と該第一鉄塩水溶液中の  $Fe^{2+}$  に対し当量を越える水酸化アルカリ水溶液とを反応させて得られた水酸化第一鉄を含む懸濁液に、酸素含有ガスを通気する酸化反応を行って針状ゲータイ粒子を生成させ、次いで、前記針状ゲータイ粒子又は該針状ゲータイ粒子を加熱焼成して得られた針状ヘマタイト粒子を還元性ガス中で加熱還元して鉄を主成分とする針状金属磁性粒子を得る針状磁性粒子粉末の製造法において、

前記酸化反応途中の反応液中に、前記第一鉄塩水溶液中の全  $Fe$  に対し  $Si$  換算で0.05～2.0重量%の水可溶性ケイ酸塩を添加することを特徴とする針状磁性粒子粉末の製造法。

【請求項3】 酸化反応途中の酸化の程度が5～90%の範囲である反応液中に、水可溶性ケイ酸塩を添加することを特徴とする請求項1及び請求項2記載の針状磁性粒子粉末の製造法。

【請求項4】 酸化反応途中の反応液中に添加する水可溶性ケイ酸塩を、連続的又は間欠的に添加することを特徴とする請求項1乃至請求項3記載の針状磁性粒子粉末の製造法。

【請求項5】 請求項1、請求項3及び請求項4記載の製造法により得られた針状マグネタイト粒子又は針状マグヘマイト粒子を前駆体粒子として用い、該前駆体粒子の  $Fe$  に対し0.5～15.0原子%の  $Co$  を含むように、前記前駆体粒子を水酸化コバルトを含むアルカリ懸濁液又は水酸化コバルトと水酸化第一鉄とを含むアルカリ懸濁液中に分散させ、該懸濁液を加熱処理することにより  $Co$  で変成された又は  $Co$  と  $Fe^{2+}$  とで変成された針状マグネタイト粒子又は針状マグヘマイト粒子を得ることを特徴とする針状磁性粒子粉末の製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、磁気記録用磁性粒子粉末として好適な粒度が均斉であって樹枝状粒子が混在し

ておらず、しかも、大きな軸比（長軸径／短軸径以下、同じ）を有する針状磁性粒子粉末を提供することを目的とする。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、磁気記録再生用機器の小型軽量化が進むにつれて、磁気テープ、磁気ディスク等の記録媒体に対する高性能化の必要性が益々生じてきている。即ち、高記録密度、高感度特性及び高出力特性等が要求される。磁気記録媒体に対する上記のような要求を満足させる為に要求される磁性材料粒子粉末の特性は、高い保磁力と優れた分散性を有することである。

【0003】 即ち、磁気記録媒体の高感度化及び高出力化の為に磁性粒子粉末が出来るだけ高い保磁力を有することが必要であり、この事実は、例えば、株式会社総合技術センター発行「磁性材料の開発と磁粉の高分散化技術」（1982年）の第310頁の「磁気テープ性能の向上指向は、高感度化と高出力化……にあったから、針状  $\gamma-Fe_2O_3$  粒子粉末の高保磁力化……を重点とするものであった。」なる記載の通りである。

【0004】 また、磁気記録媒体の高記録密度の為に、前出「磁性材料の開発と磁粉の高分散化技術」第312頁の「塗布型テープにおける高密度記録のための条件は、短波長信号に対して、低ノイズで高出力特性を保持できることであるが、その為に保磁力  $H_c$  と残留磁化  $B_r$  が共に大きいことと塗布膜の厚みがより薄いことが必要である。」なる記載の通り、磁気記録媒体が高い保磁力と大きな残留磁化  $B_r$  を有することが必要であり、その為に磁性粒子粉末が高い保磁力を有し、ビヒクル中での分散性、塗膜中での配向性及び充填性が優れていることが要求される。

【0005】 磁気記録媒体のこれらの諸特性は磁気記録媒体に使用される磁性粒子粉末と密接な関係を有するものであるが、近年においては、酸化鉄磁性粒子粉末に比較して高い保磁力と大きな飽和磁化を有する鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末が注目され、デジタルオーディオテープ（DAT）、8mmビデオテープ、Hi-8テープ並びにビデオフロッピー等の磁気記録媒体に使用され実用化されている。しかしながらこれらの鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末についても更に特性改善が強く望まれている。

【0006】 今、磁気記録媒体の諸特性と使用される磁性粒子粉末の特性との関係について詳述すれば次の通りである。ビデオ用磁気記録媒体として高画像画質を得る為には、日経エレクトロニクス（1976年）5月3日号第82～105頁の記録からも明らかな通り、①ビデオ  $S/N$  比、②クロマ  $S/N$  比、③ビデオ周波数特性の向上が要求される。

【0007】 ビデオ  $S/N$  比及びクロマ  $S/N$  比の向上をはかる為には、磁性粒子粉末のビヒクル中での分散性、塗膜中での配向性及び充填性を向上させること、並

びに、磁気記録媒体の表面平滑性を改良することが重要であり、そのような磁性粒子粉末としては、粒度が均斉であって、樹枝状粒子が混在しておらず、しかも、大きな軸比であることが要求される。

【0008】次に、ビデオ周波数特性の向上を図る為には、磁気記録媒体の保磁力 $H_c$ が高く、且つ、残留磁束密度 $B_r$ が大きいたることが必要である。磁気記録媒体の保磁力 $H_c$ を高める為には、磁性粒子粉末の保磁力 $H_c$ ができるだけ高いことが要求されている。磁性粒子粉末の保磁力は、一般にはその形状異方性に起因して生じる為

10 粒子の軸比が大きくなる程保磁力は増加する傾向にある。

【0009】また、磁気記録媒体の高出力化の為には、特開昭63-26821号公報の「第1図は、上記した磁気ディスクについて測定されたS、F、D、と記録再生出力との関係を示す図である。……S、F、D、と記録再生出力の関係は、第1図から明らかな様に直線になり、これにより、S、F、D、の小さい強磁性粉末を使うことで、記録再生出力が上がる事がわかる。即ち、記録再生出力を高出力化するためには、S、F、D、は小

20 さい方が望ましく、通常以上の出力を得るには、0.6以下のS、F、D、が必要である。」なる記載の通り、磁気記録媒体のS、F、D、(Switching Field Distribution)、即ち、保磁力分布が小さいことが必要であり、その為には、磁性粒子粉末の粒度が出来るだけ均斉であって樹枝状粒子が混在していないことに起因して保磁力の分布幅が小さいことが要求される。

【0010】現在、磁気記録用磁性粒子粉末として使用されている針状マグネタイト粒子粉末、針状マグヘマイト粒子粉末等の磁性酸化鉄粒子粉末や鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末は、その形状に由来する異方性を利用すること、即ち、軸比を大きくすることによって比較的高い保磁力を得ている。

【0011】これら既知の磁性粒子粉末は、出発原料であるゲータイト粒子又は該ゲータイト粒子を加熱処理して得られた針状ヘマタイト粒子を、水素等還元性ガス中で加熱還元してマグネタイト粒子を、また、前記マグネタイト粒子を、空气中で酸化してマグヘマイト粒子とすることにより得られている。

【0012】また、既知のCoで変成された又はCoとFeとで変成された針状磁性酸化鉄粒子粉末は、針状マグネタイト粒子又は針状マグヘマイト粒子を前駆体粒子として用い、該前駆体粒子のFeに対し0.5~15.0原子%のCoを含むように、上記前駆体粒子を水酸化コバルトを含むアルカリ懸濁液又は水酸化コバルト・水酸化第一鉄を含むアルカリ懸濁液中に分散させ、該分散液を加熱処理することにより得られる。

【0013】鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末は、一般に、出発原料であるゲータイト粒子、これを加熱脱水

して得られるヘマタイト粒子、又はこれら粒子に鉄以外の異種金属を含有する粒子を必要により加熱処理した後、還元性ガス中、加熱還元することにより得られている。

【0014】上述した通り、粒度が均斉であって樹枝状粒子が混在しておらず、しかも、大きな軸比を有しており、しかも、高い保磁力と優れた保磁力分布を有している磁性粒子粉末は、現在、最も要求されているところであり、このような特性を備えた磁性粒子粉末を得るため

には、出発原料であるゲータイト粒子粉末の粒度が均斉であって樹枝状粒子が混在しておらず、しかも、大きな軸比を有することが要求される。

【0015】従来、出発原料であるゲータイト粒子粉末を製造する方法としては、①第一鉄塩水溶液に当量以上の水酸化アルカリ水溶液を加えて得られる水酸化第一鉄コロイドを含む懸濁液をpH11以上にて80℃以下の温度で酸素含有ガスを通気して酸化反応を行うことにより針状ゲータイト粒子を生成させる方法(特公昭39-5610号公報)、②第一鉄塩水溶液と炭酸アルカリ水溶液とを反応させて得られた $FeCO_3$ を含む懸濁液に酸素含有ガスを通気して酸化反応を行うことにより紡錘状を呈したゲータイト粒子を生成させる方法(特開昭50-80999号公報)等が知られている。

【0016】また、③前出①の方法において、生成する針状ゲータイト粒子の粒度を改良する為に反応中に水可溶性ケイ酸塩を添加する方法(特公昭55-8461号公報、特公昭55-32652号公報)、④生成する針状ゲータイト粒子の粒度及び軸比を改良する為に反応中に水可溶性ケイ酸塩及び水可溶性亜鉛塩を添加する方法(特公昭55-6575号公報、特公昭55-6576号公報)等が知られている。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】大きな軸比を有し、しかも、粒度が均斉であって、樹枝状粒子が混在していない磁性粒子粉末は、現在最も要求されているところであるが、出発原料であるゲータイト粒子粉末を製造する前出①の方法による場合には、軸比の大きな殊に、10以上の針状ゲータイト粒子が生成するが、樹枝状粒子が混在しており、また、粒度から言えば、均質な粒度を有した粒子とは言い難い。

【0018】前出②の方法による場合には、粒度が均斉であり、また、樹枝状粒子が混在していない紡錘状を呈した粒子が生成するが、一方、軸比は高々7程度であり、軸比の大きな粒子が生成し難いという欠点があり、殊に、この現象は生成粒子の長軸径が小さくなる程顕著になるという傾向にある。

【0019】前出③の方法による場合には、粒度が均斉であって樹枝状粒子が混在しない針状ゲータイト粒子が生成するが、軸比は高々9程度であり、水可溶性ケイ酸塩の添加量の増加に伴って粒度が均斉であって樹枝状粒



子が混在しなくなるが、一方、軸比は急激に小さくなるという傾向にある。

【0020】前出④の方法による場合には、大きな軸比を有する針状ゲータイト粒子が生成するが、軸比を向上させる効果を有する水可溶性亜鉛の添加により粒度が不均質となって樹枝状粒子が混在しやすくなり、しかも、単位時間当たり・単位容積当たりの生成量の低下によって生産効率が低下する為工業的、経済的ではないという問題がある。

【0021】そこで、本発明は、粒度が均斉であって樹枝状粒子が混在しておらず、しかも、大きな軸比を有する針状ゲータイト粒子粉末を得、該針状ゲータイト粒子又は該針状ゲータイト粒子を加熱焼成して得られた針状ヘマタイト粒子を還元性ガス中で加熱還元して針状マグネタイト粒子又は鉄を主成分とする針状金属磁性粒子を得るか、或いは、前記針状マグネタイト粒子を酸化して針状マグヘマイト粒子を得ることを技術的課題とする。

【0022】

【課題を解決するための手段】前記技術的課題は、次の通りの本発明によって達成できる。

【0023】即ち、本発明は、第一鉄塩水溶液と該第一鉄塩水溶液中の $Fe^{2+}$ に対し当量を越える水酸化アルカリ水溶液とを反応させて得られた水酸化第一鉄を含む懸濁液に、酸素含有ガスを通気する酸化反応を行って針状ゲータイト粒子を生成させ、次いで、前記針状ゲータイト粒子又は該針状ゲータイト粒子を加熱焼成して得られた針状ヘマタイト粒子を還元性ガス中で加熱還元して針状マグネタイト粒子を得るか、或いは、前記針状マグネタイト粒子を酸化して針状マグヘマイト粒子を得る針状磁性粒子粉末の製造法において、前記酸化反応途中の反応液中に、前記第一鉄塩水溶液中の全 $Fe$ に対し $Si$ 換算で0.05～2.0重量%の水可溶性ケイ酸塩を添加することからなる針状磁性粒子粉末の製造法である。

【0024】また、本発明は、第一鉄塩水溶液と該第一鉄塩水溶液中の $Fe^{2+}$ に対し当量を越える水酸化アルカリ水溶液とを反応させて得られた水酸化第一鉄を含む懸濁液に、酸素含有ガスを通気する酸化反応を行って針状ゲータイト粒子を生成させ、次いで、前記針状ゲータイト粒子又は該針状ゲータイト粒子を加熱焼成して得られた針状ヘマタイト粒子を還元性ガス中で加熱還元して鉄を主成分とする針状金属磁性粒子を得る針状磁性粒子粉末の製造法において、前記酸化反応途中の反応液中に、前記第一鉄塩水溶液中の全 $Fe$ に対し $Si$ 換算で0.05～2.0重量%の水可溶性ケイ酸塩を添加することからなる針状磁性粒子粉末の製造法である。

【0025】また、本発明は、前記酸化反応途中の酸化の程度が5～90%の範囲である反応液中に、水可溶性ケイ酸塩を添加することからなる前記針状磁性粒子粉末の製造法であり、必要により、前記酸化反応途中の反応液中に添加する水可溶性ケイ酸塩を、連続的又は間欠的

に添加することからなる前記針状磁性粒子粉末の製造法である。

【0026】また、本発明は、前記製造法により得られた針状マグネタイト粒子又は針状マグヘマイト粒子を前駆体粒子として用い、該前駆体粒子の $Fe$ に対し0.5～15.0原子%の $Co$ を含むように、前記前駆体粒子を水酸化コバルトを含むアルカリ懸濁液又は水酸化コバルトと水酸化第一鉄とを含むアルカリ懸濁液中に分散させ、該懸濁液を加熱処理することにより $Co$ で変成された又は $Co$ と $Fe^{2+}$ とで変成された針状マグネタイト粒子又は針状マグヘマイト粒子を得ることからなる針状磁性酸化鉄粒子粉末の製造法である。

【0027】次に、本発明方法実施にあたっての諸条件について述べる。

【0028】本発明において使用される第一鉄塩水溶液としては、硫酸第一鉄水溶液、塩化第一鉄水溶液等を使用することができる。

【0029】本発明において使用される水酸化アルカリ水溶液としては、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液等を挙げることができる。

【0030】本発明の針状ゲータイト粒子の生成におけるアルカリ水溶液の使用量は、第一鉄塩水溶液中の $Fe^{2+}$ に対し当量を越える量である。当量未満の場合には、粒度が不均斉であって樹枝状粒子が混在しているゲータイト粒子が生成したり、粒状のマグネタイト粒子が混在してくる。その上限は、特にないがいたずらに過剰のアルカリ水溶液を用いることは工業的ではない。また、過剰のアルカリ分を排出処理する必要も生じる。従って、好ましい範囲としては1.1～10.0当量であり、より好ましくは1.2～8.0当量である。

【0031】本発明において使用される水可溶性ケイ酸塩としては、水ガラス、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム等を挙げることができる。

【0032】水可溶性ケイ酸塩の添加量は、第一鉄塩水溶液中の全 $Fe$ に対して $Si$ 換算で0.2～5.0原子%である。水可溶性ケイ酸塩の添加量が0.2原子%未満の場合には、水可溶性ケイ酸塩を添加した効果が得られず、5.0原子%を越える場合には、水可溶性ケイ酸塩が過剰となり針状ゲータイト粒子の生成反応に及ぼす量を越えて反応液中に遊離することになるので好ましくない。また、水可溶性ケイ酸塩が針状ゲータイト粒子に吸着する量が多過ぎると、針状磁性酸化鉄粒子粉末とした場合に飽和磁化値等が低下することもあり磁気記録用材料粉末として好ましくない。好ましい範囲は、0.3～4.0原子%であり、より好ましくは0.4～3.0原子%である。

【0033】水可溶性ケイ酸塩の添加時期は、酸化反応途中の酸化の程度が5～90%の範囲である反応液中である。5%未満の場合には、軸比の低下が見られ、目的のゲータイト粒子が得られない。90%を越える場合に

は、水溶性ケイ酸塩を添加する効果が発揮されない。好ましくは10～80%であり、より好ましくは50%になるまでに添加を開始する。

【0034】水溶性ケイ酸塩の添加方法としては、1度に全量添加してもよいが、好ましくは連続的又は間欠的に添加する方が水溶性ケイ酸塩を添加する効果が大きい。間欠的とは添加する水溶性ケイ酸塩をいくつかに分割して前記範囲内で添加することをいう。

【0035】本発明における反応温度は、針状ゲータイト粒子の生成反応は10～55℃の範囲である。10℃未満の場合には、微粒子の針状ゲータイト粒子が生成して粒度が不均質となることがあり、55℃を越える場合には、マグネタイトが混在することがある。好ましい温度は20～50℃の範囲であり、より好ましくは30～45℃の範囲である。

【0036】本発明における酸化手段は、酸素含有ガス（例えば空気）を液中に通気することにより行い、必要により機械的操作等による攪拌を伴ってもよい。

【0037】また、本発明において、磁性粒子粉末の特性向上等の為、ゲータイト粒子の反応に通常添加されるCo化合物、Ni化合物、Zn化合物、Al化合物、P化合物等の1種又は2種以上を添加しておいてもよく、この場合にも本発明の目的とする針状ゲータイト粒子粉末を得ることができる。その場合の添加時期としては、ゲータイト粒子の生成反応におけるいずれの時期であってもよく、その添加量は、Al化合物及びP化合物の場合は、ゲータイト粒子に対して0.5～5.0重量%が好ましく、Co化合物、Ni化合物及びZn化合物の場合には、磁化の低下がないか若しくは少ないので異物として発生させない限りいくらでもよく、その量の上限としては30重量%程度である。

【0038】本発明においては、針状ゲータイト粒子を、加熱還元処理に先立って周知の方法により、焼結防止効果を有する物質、即ち、焼結防止剤によって、あらかじめ被覆しておくことにより粒子及び粒子相互間の焼結が防止され、針状ゲータイト粒子の粒子形状及び軸比をより一層保持継承しやすくなり、個々に独立した磁性粒子粉末が得られやすくなる。

【0039】焼結防止剤としては、周知のNi化合物、Al化合物、Si化合物、P化合物、Co化合物、Mg化合物、B化合物及びZn化合物から選ばれる化合物の1種または2種以上を使用することができる。これらの化合物は焼結防止効果を有するだけでなく、還元速度を制御する働きも有するので、必要に応じて組み合わせて使用すればよい。この場合の使用量は、少量では焼結防止効果が十分ではなく、多過ぎると飽和磁化値が低下するのでゲータイト粒子粉末に対して0.3～3.0重量%である。

【0040】本発明においては、得られた針状ゲータイト粒子粉末を加熱焼成して針状ヘマタイト粒子とするこ

ともできる。

【0041】針状ゲータイト粒子を加熱焼成して針状ヘマタイト粒子を得る場合の加熱焼成温度としては、常法の単に加熱脱水のみの場合には、250～500℃である。好ましい範囲は250～300℃であり、必要により、更に非酸化性雰囲気下又は酸化性雰囲気下において加熱焼成を施してもよい。

【0042】前記非酸化性雰囲気下又は酸化性雰囲気下における加熱焼成は、空気、酸素ガス、窒素ガス流下、300～800℃の温度範囲で行うことができる。該加熱焼成温度は、焼結防止剤として用いた前記化合物の種類と被覆量に応じて適宜選択することが好ましい。800℃を越える場合には、粒子の変形と粒子及び粒子相互間の焼結を引き起こしてしまう。好ましい範囲は550～700℃である。

【0043】本発明においては、得られた針状ゲータイト粒子や針状ヘマタイト粒子を出発原料粒子として、還元性ガス（例えば、水素ガス）流下で加熱還元することにより針状マグネタイト粒子粉末とする。加熱還元の温度範囲は、300～550℃である。300℃未満の場合には、還元反応の進行が遅く、長時間を要する。また、550℃を越える場合には、還元反応が急激に進行して粒子の変形と、粒子と粒子相互間の焼結を引き起こす。好ましい範囲は300～450℃である。

【0044】本発明においては、得られた針状マグネタイト粒子粉末を再酸化して針状マグヘマイト粒子粉末とすることができる。再酸化の温度範囲は、200～500℃である。200℃未満である場合には、酸化反応の進行が遅く、長時間を要する。また、500℃を越える場合には、酸化反応が急激に進行して粒子の変形と、粒子及び粒子相互間の焼結を引き起こす。好ましい範囲は300～450℃である。

【0045】尚、針状マグネタイト粒子粉末と針状マグヘマイト粒子粉末の中間酸化物である針状ベルトライド化合物粒子粉末とすることもでき、前記針状マグネタイト粒子を、更に250～500℃の温度範囲で酸化して含まれる第一鉄の量を調節して針状ベルトライド化合物粒子とするか、前記針状マグヘマイト粒子を再度還元性ガス流下、300～550℃の温度範囲で加熱還元して含まれる第一鉄の量を調節してベルトライド化合物粒子とすることもできる。

【0046】本発明における鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末を得る場合の加熱還元の温度範囲は、300～550℃が好ましい。300℃未満である場合には、還元反応の進行が遅く、長時間を要する。また、550℃を越える場合には、還元反応が急激に進行して粒子の変形と、粒子及び粒子相互間の焼結を引き起こしてしまう。

【0047】本発明における加熱還元後の鉄を主成分とする針状金属磁性粒子粉末は周知の方法、例えば、トル

10

20

30

40

50

エン等の有機溶剤中に浸漬する方法及び還元後の鉄を主成分とする針状金属磁性粒子粉末の雰囲気を一且不活性ガスに置換した後、不活性ガス中の酸素含有量を徐々に増加させながら最終的に空気とすることによって徐酸化する方法等により空気中に取り出すことができる。

【0048】本発明における針状マグネタイト粒子粉末又は針状マグヘマイト粒子粉末のC<sub>o</sub>変成は、常法により行うことができ、例えば、特公昭52-24237号公報、特公昭52-24238号公報、特公昭52-36751号公報及び特公昭52-36863号公報に記載されているように、前駆体粒子を水酸化コバルト、又は、水酸化コバルト・水酸化第一鉄を含むアルカリ懸濁液中に分散させ、該分散液を加熱処理することにより行われる。

【0049】本発明における水酸化コバルトは、硫酸コバルト、塩化コバルト等の水溶性コバルト塩と水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水酸化アルカリ水溶液を用いることにより得られる。

【0050】本発明における水酸化第一鉄は、硫酸第一鉄、塩化第一鉄等の水溶性第一鉄塩と水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水酸化アルカリ水溶液を用いることにより得られる。

【0051】C<sub>o</sub>変成にあたり、加熱処理する時の条件は、非酸化性雰囲気下で50～100℃の温度範囲で行なうことが好ましい。

【0052】C<sub>o</sub>変成の温度は、処理時間に関与するものであり、温度を50℃以下とすれば、C<sub>o</sub>で変成された又はC<sub>o</sub>とFe<sup>2+</sup>で変成されたマグネタイト粒子又はマグヘマイト粒子が生成し難く、生成するとしても極めて長時間の処理を必要とする。

【0053】本発明における水溶性コバルト塩の変成量は、マグネタイト粒子又はマグヘマイト粒子中のFeに対しC<sub>o</sub>換算で0.5～15.0原子%である。0.5原子%未満である場合には、得られる針状マグネタイト粒子又はマグヘマイト粒子の保磁力を向上させるという効果を十分達成することができない。15.0原子%を超える場合には、得られる針状マグネタイト粒子又はマグヘマイト粒子の保磁力分布を小さくするという効果が十分ではない。針状マグネタイト粒子又はマグヘマイト粒子の保磁力及び保磁力分布を考慮した場合、2.0～13.0原子%が好ましい。

【0054】添加した水溶性コバルト塩は、ほぼ全量が磁性酸化鉄粒子の粒子表面における変成の為に利用される。

【0055】第一鉄塩水溶液の変成量は、マグネタイト粒子又はマグヘマイト粒子中のFeに対しFe換算で1.0～20.0原子%である。1.0原子%未満の場合には、十分な保磁力が得られず、20.0原子%を超える場合には、角型比や配向度が低下するので好ましくない。

【0056】アルカリ水溶液の使用量としては、懸濁液濃度として0.5～2.0mol/lの範囲である。

0.5mol/l未満の場合には、十分な保磁力が得られず、2.0mol/lを超える場合であってもよいが必要以上とすることもなく、また、反応終了後における不要の塩を除去する洗浄効率からも工業的ではない。

【0057】

【作用】前述した通りの構成を採る本発明方法の作用は、次の通りである。

10 【0058】通常のゲータイト粒子生成反応中に水溶性ケイ酸塩を添加した場合の効果としては、特公昭63-13941号公報に記載されているように軸比を短くすることができる。即ち、ゲータイト結晶粒子の成長を抑制する働きによって粒子の長軸方向の成長を抑制して軸比を短くさせるものである。この場合は炭酸アルカリ水溶液を使用した例であるが、本発明のごとき水酸化アルカリ水溶液を使用する強アルカリ性領域の反応においても長軸方向の成長が抑制されることが確認されている。

20 【0059】しかしながら、本発明における酸化反応途中において水溶性ケイ酸塩を添加した場合には、水溶性ケイ酸塩による長軸方向への成長を抑制する効果をほとんど打ち消すことができるばかりでなく、生成反応液中に新たに微細なゲータイト粒子が生起することを抑えることができるので、粒度が均斉で、しかも、良好な軸比を保った状態のゲータイト粒子を得ることができる。

30 【0060】即ち、酸化反応途中で水溶性ケイ酸塩を添加した場合には、水溶性ケイ酸塩が反応液の粘度を低下させる作用があり、前述した通り、新たに微細なゲータイト粒子が生起することが抑えられて均斉な粒度を保持することができるとともに、本来のゲータイトの晶癖が生かされて長軸方向への成長を発揮させることができたのではないかと考えている。本来のゲータイトの晶癖とは、ゲータイト結晶の連続性が最も高く、結晶の緻密な長軸方向へ成長しやすいということである。

40 【0061】また、本発明においては、水溶性ケイ酸塩を1度に全量添加しても効果はあるが、連続的又は間欠的に添加した方がより効果を高めることができる。即ち、酸化反応途中の酸化の程度が5～90%の範囲である反応液中に、水溶性ケイ酸塩を連続的又は間欠的に添加する方法によると、より粒度が均斉であって樹枝状粒子が混在しておらず、しかも、より大きな軸比を有する針状ゲータイト粒子が得られる。

50 【0062】なお、酸化反応途中の酸化の程度が50%になるまでに最初の添加を開始することにより、より大きな効果が得られる。それは、酸化の程度が50%を超えてから添加した場合には、反応液の粘度をあまり低下させることができず、水溶性ケイ酸塩を添加する効果を十分に発揮させることができなくなるためである。

11

【0063】また、水可溶性ケイ酸塩を酸化反応途中に添加した場合には、得られたゲータイト粒子を出発原料粒子として各種加熱処理をして磁性粒子とする際の焼結防止にもより大きな効果があることが認められた。その理由としては、酸化反応途中においてはゲータイト粒子の粒子表面に形成されるゲータイト中に、連続的又は間欠的に添加される水可溶性ケイ酸塩が徐々に、しかも、適度に吸着・反応されて含まれるようになるので良好な被覆層が形成されるためではないかと考えている。

【0064】この結果、得られたゲータイト粒子を出発原料粒子とした場合には、得られる針状磁性粒子粉末は、より粒度が均斉であって樹枝状粒子が混在しておらず、しかも、より大きな軸比を有しているの、後出実施例に示す通り、磁気記録媒体とした場合の角型比や配向度にも優れているという良好な結果を得ることができたのである。また、鉄を主成分とする針状金属磁性粒子粉末においても同様な効果が得られている。

【0065】

【実施例】次に、実施例並びに比較例により、本発明を説明する。

【0066】酸化の程度は、酸化還元滴定法により測定した全Fe分中に含まれるFe<sup>3+</sup>分の割合を百分率で表した値である。

【0067】粒子の長軸径、軸比は、いずれも電子顕微鏡写真から測定した数値の平均値で示した。

【0068】磁性酸化鉄粒子粉末の磁気特性及び塗膜特性は、「振動試料磁力計VSM-3S-15」（東英工業（株）製）を使用し、針状マグネタイト粒子粉末及び針状マグヘマイト粒子粉末は外部磁場5K Oe、Co変成磁性酸化鉄粒子粉末及び鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末は外部磁場10K Oeまでかけて測定した。

【0069】塗膜の角型比、配向度及びS、F、Dの測定は、後出実施例19の方法により得られたシート試料片を用いて行った。また、S、F、Dは、前記磁気測定器の微分回路を使用して、磁気履歴曲線の減磁カーブの微分曲線を得、この曲線の半値巾を測定し、この値を保磁力で除することにより求めた。

【0070】＜針状ゲータイト粒子粉末の製造法＞

12

実施例1～3、比較例1～4；

【0071】実施例1

無水硫酸アルミニウム103g（硫酸第一鉄水溶液中のFe<sup>2+</sup>に対し2mol%に該当する。）を含むFe<sup>2+</sup>1.5mol/lの硫酸第一鉄水溶液20lと5.33mol/lのNaOH水溶液30l（硫酸第一鉄水溶液中のFe<sup>2+</sup>に対し5.33当量に該当する。）とを混合し、温度40℃においてFe(OH)<sub>2</sub>を含む懸濁液の生成を行った。Fe(OH)<sub>2</sub>を含む懸濁液を、温度40℃において毎分150lの空気を75分間通気した。

【0072】上記酸化反応途中の反応液の一部を抜き取り、酸化の程度が20%であったので当該懸濁液中に、SiO<sub>2</sub>換算で28.9%の3号水ガラスを20.8gを添加し、210分後（酸化の程度が50%であった。）に前記3号水ガラスを20.8gを添加し、420分後（酸化の程度が85%であった。）に前記3号水ガラスを20.8g（3回に分割して添加したSi量の総和は、硫酸第一鉄水溶液中のFe<sup>2+</sup>に対しSi換算で1.0原子%に該当する量であった。）を添加して反応を終了させた。反応に要した時間は8.2時間であった。

【0073】生成ゲータイト粒子は、常法により、濾過、水洗、乾燥した。

【0074】得られたゲータイト粒子粉末は、電子顕微鏡観察の結果、長軸0.34μm、軸比14の針状粒子であった。また、粒度が均斉であって樹枝状粒子が混在しないものであった。

【0075】実施例2～3、比較例1～4

第一鉄塩水溶液の種類及び濃度、アルカリ水溶液の種類、濃度及び当量、反応温度、空気通気量並びに水可溶性ケイ酸塩の種類、添加量、酸化度及び添加方法を種々変化させた以外は実施例1と同様にして針状ゲータイト粒子を生成した。

【0076】この時の主要製造条件及び粒子粉末の特性を表1及び表2に示す。

【0077】

【表1】

実施例 及び 比較例	針状ゲータイト粒子の生成											
	第一鉄塩水溶液			アルカリ水溶液				金属塩の添加			反応温度 (℃)	空気 通気量 (l/分)
	種 類	濃度	使用量	種 類	濃度	使用量	当量	種 類	使用量	添加時期		
		(mol/l)	(ℓ)		(mol/l)	(ℓ)			(mol%)			
実施例1	FeSO <sub>4</sub>	1.5	20	NaOH	5.33	30	5.33	硫酸アモニウム	2	A	40	150
" 2	FeCl <sub>2</sub>	1.375	20	KOH	5.17	30	5.64	—	—	—	42	180
" 3	FeSO <sub>4</sub>	1.5	20	NaOH	7.0	30	7.0	硫酸亜鉛	2	C	45	170
比較例1	FeSO <sub>4</sub>	1.5	20	NaOH	5.33	30	5.33	硫酸アモニウム	3	A	40	150
" 2	FeCl <sub>2</sub>	1.375	20	KOH	5.17	30	5.64	—	—	—	42	160
" 3	FeSO <sub>4</sub>	1.5	20	NaOH	7.0	30	7.0	硫酸亜鉛	1.5	C	44	180
" 4	FeSO <sub>4</sub>	1.5	20	NaOH	5.33	30	5.64	7%シ酸ナトリウム	2	B	45	170

\* 添加時期 A: 第一鉄塩水溶液中に添加。  
B: アルカリ水溶液中に添加。  
C: 水酸化第一鉄を含む懸濁液中に添加。

【0078】

\* \* 【表2】

実施例 及び 比較例	針状ゲータイト粒子の生成反応							
	水溶性ケイ酸塩					反応時間 (時間)	特 性	
	種 類	添加方法	添加開始 時の酸度 (%)	添加終了 時の酸度 (%)	添加量 (原子%)		平均 粒子径 (μm)	軸比
実施例1	3号水ガラス	D	20	85	1.0	8.2	0.34	14
" 2	ケイ酸ナトリウム	F	40	40	1.5	7.6	0.32	15
" 3	ケイ酸ナトリウム	E	15	85	1.5	9.5	0.35	16
比較例1	—	—	—	—	—	13.5	0.22	7
" 2	3号水ガラス	F	3	3	1.0	10.8	0.25	9
" 3	ケイ酸ナトリウム	D	60	85	2.0	12.5	0.26	11
" 4	ケイ酸ナトリウム	E	30	100	1.5	11.0	0.28	11

\* 添加方法 D: 3回に分けて同量ずつ添加。 E: 連続して一定量添加。  
F: 1回で全量添加。

【0079】&lt;針状マグネタイト粒子粉末の製造&gt;

実施例4～6、比較例5～8；

【0080】実施例4

実施例1で得られた濾別、水洗した針状ゲータイト粒子のペースト5.3Kg（針状ゲータイト粒子約1.6Kgに相当する。）を40ℓの水中に懸濁させた。この時のpHは8.9であった。次いで、上記懸濁液にリン酸ナトリウム5.9gを含む水溶液100ml（針状ゲータイト粒子に対しPとして0.37wt%に相当する。）を添加して10分間攪拌した後、更に、ケイ酸ナトリウム24gを含む水溶液100ml（針状ゲータイト粒子に対しSiとして1.5wt%に相当する。）を添加して10分間攪拌した後、濾別、乾燥してP化合物とSi化合物とで被覆されている針状ゲータイト粒子粉末を得た。

【0081】上記粒子表面がP化合物とSi化合物とで被覆されている針状ゲータイト粒子粉末を、空气中300℃で加熱処理し、次いで、空气中、650℃で15分間加熱処理してP化合物とSi化合物とで被覆されている針状ヘマタイト粒子粉末を得た。

【0082】次いで、粒子表面がP化合物とSi化合物とで被覆されている針状ヘマタイト粒子粉末500gをレトルト還元容器中に投入し、駆動回転させながらH<sub>2</sub>ガスを毎分2ℓの割合で通気し、還元温度340℃で還元してP化合物とSi化合物とで被覆されている針状マグネタイト粒子粉末を得た。

【0083】得られたP化合物とSi化合物とで被覆されている針状マグネタイト粒子粉末は、電子顕微鏡観察の結果、平均値で長軸0.32μm、軸比9であり、粒度が均質な粒子であって、樹枝状粒子が混在しないもの

であった。また、磁気測定の結果、保磁力 $H_c$ は435 Oe、飽和磁化 $\sigma_s$ は83.4 emu/gであった。

【0084】実施例5～6、比較例5～8

出発原料の種類、被覆する金属化合物の種類及び添加量、脱水温度、空气中加熱温度、還元温度を種々変化した以外は、実施例4と同様にして針状マグネタイト粒子粉末を得た。

【0085】この時の主要製造条件及び粒子粉末の特性を表3に示す。

【0086】

【表3】

実施例及び比較例	針状マグネタイト粒子粉末の種類 (実施例No. X) (は比較例No.)	金属化合物による被覆				脱水温度 (℃)	空气中加熱温度 (℃)	還元温度 (℃)	針状マグネタイト粒子粉末			
		種類	換算元素	量(重量%)	長軸 ( $\mu$ m)				軸比 (長軸/短軸)	保磁力 $H_c$ (Oe)	飽和磁化 $\sigma_s$ (emu/g)	
実施例4	実施例1	リン酸トリメチル ケイ酸トリメチル	P Si	0.37 1.5	300	650	340	9	435	83.4		
" 5	" 2	リン酸	P	1.0	320	675	350	9	428	84.3		
" 6	" 3	リン酸トリメチル ケイ酸トリメチル	P Si	0.2 1.8	350	650	360	10	441	82.8		
比較例5	比較例1	リン酸	P	1.2	340	645	380	5	320	83.1		
" 6	" 2	リン酸トリメチル ケイ酸トリメチル	P Si	0.41 1.3	310	660	340	6	335	82.4		
" 7	" 3	リン酸	P	1.3	320	670	350	7	341	83.3		
" 8	" 4	リン酸トリメチル ケイ酸トリメチル	P Si	0.38 1.2	300	650	360	7	384	82.6		

【0087】<針状マグヘマイト粒子粉末の製造>

実施例7～9、比較例9～12；

【0088】実施例7

実施例4で得られた粒子表面がP化合物とSi化合物とで被覆されている針状マグネタイト粒子粉末500gを空气中320℃で90分間酸化して粒子表面がP化合物とSi化合物とで被覆されているマグヘマイト粒子粉末を得た。

【0089】得られた粒子表面がP化合物とSi化合物とで被覆されている針状マグヘマイト粒子粉末は、電子顕微鏡観察の結果、長軸0.33 $\mu$ m、軸比9であり、粒度が均質な粒子であり、樹枝状粒子が混在しないものであった。また、磁気測定の結果、保磁力 $H_c$ は382 Oe、飽和磁化 $\sigma_s$ は75.8 emu/gであった。

【0090】実施例8～9、比較例9～12

針状マグネタイト粒子粉末の種類並びに酸化温度を種々変化した以外は、実施例7と同様にして針状マグヘマイト粒子粉末を得た。

【0091】この時の主要製造条件及び粒子粉末の特性を表4に示す。

【0092】

【表4】

実施例 及び 比較例	針状マグヘイト粒子 粉末の種類 (実施例No. 又は 比較例No.)	酸化温度 (℃)	針状マグヘイト粒子粉末			
			長軸 ( $\mu\text{m}$ )	軸 比 (長軸/短軸)	保磁力Hc (Oe)	飽和磁化 $\sigma_s$ (emu/g)
実施例 7	実施例 4	320	0.33	9	382	75.8
" 8	" 5	340	0.32	9	379	76.1
" 9	" 6	300	0.34	10	385	74.2
比較例 9	比較例 5	310	0.20	5	301	73.8
" 10	" 6	320	0.23	6	311	72.6
" 11	" 7	340	0.25	6	312	73.1
" 12	" 8	300	0.26	7	335	72.2

【0093】<Coで変成された針状マグネタイト粒子  
粉末の製造>

実施例10~12、比較例13~16；

【0094】実施例10

実施例4で得られた粒子表面がP化合物とSi化合物とで被覆されている針状マグネタイト粒子粉末100gを可及的に空気の混入を防止しながら硫酸コバルトと硫酸第一鉄を用いたコバルト2.8mol%と第一鉄6.5mol%が溶存している1.0lの水中に投入し微細なスラリーになるまで分散させ、次いで該分散液に18-NのNaOH水溶液102mlを注加し、更に水を加えて全容を1.3lとしてOH基濃度1.0mol/lの分散液とした。該分散液の温度を95℃に昇温し、この温度で攪拌しながら5時間後にスラリーを取り出し、水洗、濾過し、60℃で乾燥して、Coで変成された針状マグネタイト粒子粉末を得た。

\*【0095】得られた粒子は、電子顕微鏡観察の結果、前駆体である粒子表面がP化合物とSi化合物とで被覆されているマグネタイト粒子の形状、粒度を継承しており、長軸0.32 $\mu\text{m}$ 、軸比8であり、粒度が均質な粒子であった。また、磁気測定の結果、保磁力Hcは720Oe、飽和磁化 $\sigma_s$ は86.1emu/g、であった。

【0096】実施例11~12、比較例13~16

20 前駆体であるマグネタイト粒子の量を100g、処理液全容量を1.3lとして、前駆体の種類、Coの添加量並びに第一鉄の添加量種々変化した以外は、実施例10と同様にしてCoで変成された又はCoとFe<sup>2+</sup>で変成された針状マグネタイト粒子を得た。

【0097】この時の主要製造条件及び特性を表5に示す。

【0098】

\* 【表5】

実施例 及び 比較例	前駆体粒子 の種類 (実施例No. 及び 比較例No.)	Co又はCoとFe <sup>2+</sup> で変成した針状マグヘイト粒子粉末の製造					Co又はCoとFe <sup>2+</sup> で変成した針状マグヘイト粒子粉末			
		Co添加量 (mol%)	Fe <sup>2+</sup> 添加量 (mol%)	苛性ソーダ 添加量(mol/l)	温度 (℃)	反応時間 (分)	長軸 ( $\mu\text{m}$ )	軸 比 (長軸/短軸)	保磁力Hc (Oe)	飽和磁化 $\sigma_s$ (emu/g)
実施例10	実施例 4	2.8	6.5	1.0	95	300	0.32	8	720	86.1
" 11	" 5	3.0	7.0	1.0	90	330	0.31	8	712	85.9
" 12	" 6	2.6	6.0	1.0	95	270	0.34	9	742	86.3
比較例13	比較例 5	2.8	6.5	1.0	95	300	0.21	4	632	84.3
" 14	" 6	3.0	7.0	1.0	90	330	0.24	5	648	86.1
" 15	" 7	2.8	6.5	1.0	90	270	0.24	6	644	85.3
" 16	" 8	2.6	6.0	1.0	95	270	0.26	6	668	84.5

【0099】<Coで変成された針状マグヘイト粒子  
粉末の製造>

実施例13~15、比較例17~20；

【0100】実施例13

実施例7で得られた粒子表面がP化合物とSi化合物とで被覆されている針状マグヘイト粒子粉末100gを可及的に空気の混入を防止しながら硫酸コバルトと硫酸第一鉄を用いたコバルト2.8mol%と第一鉄6.5mol%が溶存している1.0lの水中に投入し、微細

なスラリーになるまで分散させ、次いで該分散液に18-NのNaOH溶液102mlを注加し、更に水を加えて全容を1.3lとしてOH基濃度1.0mol/lの分散液とした。該分散液の温度を90℃に昇温し、この温度で攪拌しながら4.5時間後にスラリーを取り出し、水洗、濾別し、60℃で乾燥してCoで変成された針状マグヘイト粒子を得た。

50 【0101】得られた粒子は、電子顕微鏡観察の結果、前駆体である粒子表面がP化合物とSi化合物とで被覆

されている針状マグヘマイト粒子の形状、粒度を継承しており、長軸0.32 $\mu$ m、軸比9であり、粒度が均質な粒子であった。また、磁気測定の結果、保磁力Hcは712Oe、飽和磁化 $\sigma_s$ は84.3emu/gであった。

【0102】実施例14~15、比較例17~20  
前駆体である針状マグヘマイト粒子の量を100g、処理液全容量を1.31として、前駆体の種類、Coの添\*

\*加量並びに第一鉄の添加量を種々変化させた以外は、実施例13と同様にしてCo又はCoとFe<sup>2+</sup>で変成された針状マグヘマイト粒子を得た。

【0103】この時の主要製造条件及び特性を表6に示す。

【0104】

【表6】

実施例 及び 比較例	前駆体粒子 の種類 (実施例No及 び比較例No)	Co又はCoとFe <sup>2+</sup> で変成した針状マグヘマイト粒子粉末の製造					Co又はCoとFe <sup>2+</sup> で変成した針状マグヘマイト粒子粉末			
		Co添加量 (mol)	Fe <sup>2+</sup> 添加量 (mol)	苛性ソーダの 添加量(mol/l)	温度 (℃)	反応時間 (分)	長軸 ( $\mu$ m)	軸比 (長軸/短軸)	保磁力Hc (Oe)	飽和磁化 $\sigma_s$ (emu/g)
実施例13	実施例7	2.8	6.5	1.0	90	270	0.32	9	712	84.3
" 14	" 8	3.0	7.0	1.0	95	300	0.32	8	706	83.5
" 15	" 9	2.6	6.0	1.0	90	330	0.33	8	722	83.8
比較例17	比較例9	2.8	6.5	1.0	90	270	0.21	4	612	81.2
" 18	" 10	3.0	7.0	1.0	95	300	0.23	6	621	80.8
" 19	" 11	2.8	6.5	1.0	95	330	0.24	5	631	81.4
" 20	" 12	2.6	6.0	1.0	90	330	0.26	6	628	82.8

【0105】<鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末の製造>

実施例16~18、比較例21~24；

【0106】実施例16

実施例1で得られた濾別、水洗した針状ゲータイツ粒子1000gに相当する量のプレスケーキを30lの水中に懸濁させた。この時の懸濁液のpHは8.9であった。次いで、上記懸濁液にA1(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・9H<sub>2</sub>Oを120g(ゲータイツ粒子に対し12重量%に該当する。)添加して10分間攪拌した後、Co(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>・4H<sub>2</sub>Oを210g(ゲータイツ粒子に対し21重量%に該当する。)添加して10分間攪拌した。更にH<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>を120g(ゲータイツ粒子に対し12重量%に該当する。)添加して10分間攪拌した。この時の懸濁液のpHは4.8であった。

【0107】次いで、アンモニア水を添加してpHを9.5に調整した後、フィルタープレスで濾別し、乾燥してA1化合物、Co化合物及びB化合物が被覆されたゲータイツ粒子粉末を得た。得られたゲータイツ粒子粉末中のA1の含有量はA1として0.8wt%、Coの含有量はCoとして4.6wt%、Bの含有量はBとして0.8wt%であった。

【0108】上記A1化合物、Co化合物及びB化合物が被覆された針状ゲータイツ粒子粉末800gを空气中300℃で加熱処理してA1化合物、Co化合物及びB化合物が被覆された針状ヘマイト粒子粉末を得た。

【0109】次いで、得られたA1化合物、Co化合物及びB化合物が被覆された針状ヘマイト粒子粉末100gを内径72mmの固定層還元装置に投入し、毎分60lのH<sub>2</sub>ガスを通気し、還元温度415℃で還元した。

【0110】還元して得られたA1、Co及びBを含有する鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末は、空気中に取り出した時急激な酸化を起こさないように、トルエン液中に浸漬して取り出した。一部を取り出し、トルエンを蒸発させながら表面に安定な酸化被膜を形成した。

【0111】このA1、Co及びBを含有する鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末は、電子顕微鏡観察の結果、平均長軸0.29 $\mu$ m、軸比8であり、粒度が均齊で樹枝状粒子の少ないものであった。また、磁気特性は、保磁力Hcが1740Oeと高いものであり、飽和磁化 $\sigma_s$ が141.3emu/gであった。

【0112】実施例17~18、比較例21~24  
被処理粒子の種類、被覆物の種類及び添加量、加熱温度、加熱還元工程における還元温度を種々変化させて、実施例16と同様の方法で鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末を得た。

【0113】この時の主要製造条件及び特性を表7に示す。

【0114】

【表7】



実施例 及び 比較例	針状ゲータイト 粒子粉末の種類	被覆物による被覆		加熱処理		還元処理		鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末			
		種 類	添加量 (重量%)	加熱温度 (℃)	雰囲気	還元温度 (℃)	水素流量 (l/分)	長軸 ( $\mu\text{m}$ )	軸比	保磁力Hc (Oe)	飽和磁化 $\sigma_s$ (emu/g)
実施例16	実施例1	硝酸アルミニウム 酢酸コバルト ホウ酸	12 21 12	300	大気	415	60	0.29	8	1740	141.3
" 17	" 2	アルミン酸ナトリウム 塩化コバルト ホウ酸	11 20 12	350	窒素	420	60	0.28	9	1790	145.2
" 18	" 3	硝酸アルミニウム 酢酸コバルト ホウ酸	12 20 12	310	大気	430	70	0.32	9	1725	143.5
比較例21	比較例1	硝酸アルミニウム 酢酸コバルト ホウ酸	12 18 12	300	大気	410	60	0.19	4	1540	148.1
" 22	" 2	硝酸アルミニウム 酢酸コバルト ホウ酸	12 20 12	320	大気	420	80	0.22	5	1535	144.6
" 23	" 3	アルミン酸ナトリウム 塩化コバルト ホウ酸	12 21 12	340	窒素	425	60	0.21	6	1512	147.1
" 24	" 4	硝酸アルミニウム 酢酸コバルト ホウ酸	10 22 10	315	大気	430	60	0.25	6	1630	142.2

【0115】＜磁気テープの製造＞

実施例19～33、比較例25～44；

【0116】実施例19

140ccのガラスビンに実施例4で得られた粒子表面がP化合物とSi化合物とで被覆されている針状マグネタイト粒子粉末、樹脂及び溶剤を下記の割合で入れた \*

\* 後、ペイントコンディショナーで2時間混合分散を行うことにより調整した磁性塗料を厚さ25 $\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルム上にアプリケーターを用いて40 $\mu\text{m}$ の厚さに塗布し、次いで、1450 Gaussの磁場中で配向させた後乾燥させることにより得た。

1. 5mm $\phi$ ガラスビーズ	100g
針状マグネタイト粒子粉末	15g
トルエン	5.6g
リン酸エステル (GAFACRE-610 東邦化学(製))	0.6g
レシチン	0.6g
塩ビ酢ビ共重合体樹脂 (ビニライトVAGH ユニオンカーバイド社(製))	3.75g
ブタジエンアクリロニトリルゴム (Hycar 1432J 日本ゼオン社(製))	0.75g
メチルイソブチルケトン：メチルエチルケトン：トルエン=3：1：1の混合溶液	40.5g

【0118】この磁気テープのS.F.D.は0.4 40 す。

7、保磁力Hcは427Oe、角型比Br/Bmは0.84、配向度2.7であった。

【0121】

【表8】

【0119】実施例20～33、比較例25～44

磁性粒子粉末の種類を種々変化した以外は、実施例19と同様にして磁気テープを製造した。尚、針状マグネタイト粒子粉末及び針状マグヘマイト粒子粉末は1450 Gauss、Co変成磁性酸化鉄粒子粉末及び鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末は1900 Gaussの磁場中で配向させた。

【0120】磁気テープの諸特性を表8乃至表12に示 50

23

実施例 及び 比較例	磁性粒子粉末 の種類 (実施例No及 び比較例No)	テ ー プ 特 性			
		S. F. D.	角型比 (Br/Bm)	保磁力Hc (Oe)	配向度
実施例19	実施例4	0.47	0.84	427	2.7
" 20	" 5	0.46	0.84	418	2.7
" 21	" 6	0.47	0.83	432	2.6
比較例25	比較例5	0.55	0.74	301	2.2
" 26	" 6	0.53	0.75	312	2.2
" 27	" 7	0.59	0.76	322	2.3
" 28	" 8	0.51	0.79	345	2.4

【0122】

【表9】

実施例 及び 比較例	磁性粒子粉末 の種類 (実施例No及 び比較例No)	テ ー プ 特 性			
		S. F. D.	角型比 (Br/Bm)	保磁力Hc (Oe)	配向度
実施例22	実施例7	0.42	0.86	370	3.3
" 23	" 8	0.41	0.86	365	3.2
" 24	" 9	0.42	0.85	375	3.1
比較例29	比較例9	0.51	0.78	285	2.5
" 30	" 10	0.51	0.78	291	2.5
" 31	" 11	0.55	0.79	300	2.6
" 32	" 12	0.50	0.82	312	2.8

【0123】

【表10】

実施例 及び 比較例	磁性粒子粉末 の種類 (実施例No及 び比較例No)	テ ー プ 特 性			
		S. F. D.	角型比 (Br/Bm)	保磁力Hc (Oe)	配向度
実施例25	実施例10	0.49	0.83	708	2.5
" 26	" 11	0.47	0.82	702	2.5
" 27	" 12	0.48	0.82	728	2.4
比較例33	比較例13	0.57	0.72	612	2.0
" 34	" 14	0.56	0.73	628	2.0
" 35	" 15	0.61	0.73	636	2.1
" 36	" 16	0.52	0.75	655	2.2

【0124】

【表11】

24

実施例 及び 比較例	磁性粒子粉末 の種類 (実施例No及 び比較例No)	テ ー プ 特 性			
		S. F. D.	角型比 (Br/Bm)	保磁力Hc (Oe)	配向度
実施例28	実施例13	0.45	0.85	703	3.1
" 29	" 14	0.43	0.85	700	3.1
" 30	" 15	0.44	0.84	710	3.0
比較例37	比較例17	0.56	0.76	599	2.3
" 38	" 18	0.55	0.77	609	2.2
" 39	" 19	0.58	0.77	612	2.4
" 40	" 20	0.52	0.80	620	2.5

【0125】

【表12】

実施例 及び 比較例	磁性粒子粉末 の種類 (実施例No及 び比較例No)	テ ー プ 特 性			
		S. F. D.	角型比 (Br/Bm)	保磁力Hc (Oe)	配向度
実施例31	実施例16	0.51	0.86	1780	3.2
" 32	" 17	0.49	0.85	1812	3.4
" 33	" 18	0.52	0.87	1785	3.3
比較例41	比較例21	0.63	0.75	1556	2.4
" 42	" 22	0.61	0.76	1549	2.3
" 43	" 23	0.64	0.77	1534	2.5
" 44	" 24	0.59	0.83	1661	2.8

【0126】

【発明の効果】本発明に係る針状磁性粒子粉末の製造法によれば、針状ゲータイト粒子粉末が前出実施例に示した通り、粒度が均斉であって樹枝状粒子が混在しておらず、しかも、大きな軸比を有する針状ゲータイト粒子粉末を得ることができる。

【0127】本発明に係る針状ゲータイト粒子粉末を出発原料とし、加熱還元して得られた針状マグネタイト粒子粉末又は鉄を主成分とする針状金属磁性粒子粉末や加熱還元し、次いで、酸化して得られた針状マグヘマイト粒子粉末もまた粒度が均斉であって樹枝状粒子が混在しておらず、しかも、大きな軸比を有しているので、本発明に係る針状磁性粒子粉末は、前出実施例に示した通り、粒度が均斉であって樹枝状粒子が混在しておらず、しかも、大きな軸比を有しているので、磁気記録媒体とした場合の角型比や配向度にも優れているという針状磁性粒子粉末を得ることが出来るので、高記録密度、高感度、高出力用磁性粒子粉末として好適である。